PROCESSOS QUÍMICOS E BIOTECNOLÓGICOS

volume 9

Ano 2022

Editora Poisson

Editora Poisson

Processos Químicos e Biotecnológicos
Volume 9

1ª Edição

Belo Horizonte

Poisson

2022

Editor Chefe: Dr. Darly Fernando Andrade

Conselho Editorial

Dr. Antônio Artur de Souza – Universidade Federal de Minas Gerais
Msc. Davilson Eduardo Andrade
Dra. Elizângela de Jesus Oliveira – Universidade Federal do Amazonas
Msc. Fabiane dos Santos
Dr. José Eduardo Ferreira Lopes – Universidade Federal de Uberlândia
Dr. Otaviano Francisco Neves – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais
Dr. Luiz Cláudio de Lima – Universidade FUMEC
Dr. Nelson Ferreira Filho – Faculdades Kennedy
Ms. Valdiney Alves de Oliveira – Universidade Federal de Uberlândia

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

P963
Processos Químicos e Biotecnológicos – Volume 9: Editora Poisson - Belo Horizonte - MG:Poisson, 2022

Formato: PDF
ISBN: 978-65-5866-197-9
DOI: 10.36229/978-65-5866-197-9

Modo de acesso: World Wide Web
Inclui bibliografia

1. Química 2. Biotecnologia 3. Engenharia I. Título

CDD-660

Sônia Márcia Soares de Moura – CRB 6/1896

O conteúdo deste livro está licenciado sob a Licença de Atribuição Creative Commons 4.0.
Com ela é permitido compartilhar o livro, devendo ser dado o devido crédito, não podendo ser utilizado para fins comerciais e nem ser alterada.

O conteúdo dos artigos e seus dados em sua forma, correção e confiabilidade são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores

www.poisson.com.br

contato@poisson.com.br

SUMÁRIO

Capítulo 1: Carvão ativado de endocarpo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) para adsorção de CO_2 emitido pela queima do bagaço da cana-de-açúcar 6

Ana Paula Alves de Lima Ribeiro, Kelson Carvalho Lopes

DOI: 10.36229/978-65-5866-197-9.CAP.01

Capítulo 2: Estudo sobre a adição do bagaço de cana-de-açúcar na produção de placas de gesso para construção civil..... 21

Hugo da Silva Figueiredo, Kelson Carvalho Lopes

DOI: 10.36229/978-65-5866-197-9.CAP.02

Capítulo 3: Estudo da composição de gesso para uso na construção civil utilizando carago cru e fibra de coco..... 37

Valéria Maria Araújo Silva, José Maria Almeida Neto, Geraldine Angélica Silva da Nóbrega, Diego Angelo de Araújo Gomes

DOI: 10.36229/978-65-5866-197-9.CAP.03

Capítulo 4: Qualidade da água subterrânea em uma área urbana deficitária em rede de coleta de esgoto..... 45

Oldair Donizeti Leite, Anete Dutra Meira Vieira, Jorge Luís Oliveira Santos, Luci Emi Ogava, Luiz Fernando Souza Almeida, Wilson Rogerio Boscolo

DOI: 10.36229/978-65-5866-197-9.CAP.04

Capítulo 5: Potencial bioativo do látex de janaúba (*Himatanthus drasticus* (Mart.) Plumel): Uma análise bibliográfica..... 65

Carlos Alberto de Sousa Reis, Georgiana Eurides de Carvalho Marques, Djanira Rubim dos Santos, Clenilma Marques Brandão

DOI: 10.36229/978-65-5866-197-9.CAP.05

Capítulo 6: Estudo do comportamento das propriedades físico-químicas em sistemas de micela inversa..... 71

Carla Vanessa Dias Guimarães, Paulo Henrique Alves de Azevedo, Geraldine Angélica Silva da Nóbrega, Diego Ângelo de Araújo Gomes

DOI: 10.36229/978-65-5866-197-9.CAP.06

Capítulo 7: Síntese de precursores do tipo hidrotalcitas Zn-Fe-Al para a desidrogenação oxidativa de propano 81

Renan Antunes Silvestre da Silva, Arnaldo da Costa Faro Júnior, Luz Amparo Palacio Santos

DOI: 10.36229/978-65-5866-197-9.CAP.07

SUMÁRIO

Capítulo 8: Comparação entre a síntese de hidrochar e ativação com CO_2 supercrítico utilizando resíduo agroindustrial para remoção de contaminante orgânico de solução aquosa 95

Matias Schadeck Netto, Isadora Argenta Preigschadt, Raíssa da Cunha Bevilacqua, Bárbara Vargas da Rosa, Diovani Leindecker Rossatto, Anelise Hoch Paschoalin de Oliveira, Evandro Stoffels Mallmann, Edson Luiz Foletto, Guilherme Luiz Dotto

DOI: 10.36229/978-65-5866-197-9.CAP.08

Capítulo 9: Síntese verde, ultrarrápida e avaliação adsortiva de compósito filtrante, sistema carvão/CeO_2 (0, 1,10 e 20%de CeO_2), a partir de resíduo agroindustrial (*Coccos nucifera* L.), frente a contaminantes emergentes 100

Carlos Christiano Lima dos Santos, Poliana Sousa Epaminondas Lima, João Jarllys Nóbrega de Souza, Taina Souza Silva, Ana Sabrina Barbosa Machado, Fabio Correia Sampaio

DOI: 10.36229/978-65-5866-197-9.CAP.09

Capítulo 10: Processo de biossorção de cadmio utilizando biomassa de casca de banana 112

Izabelle Alexandra Rodrigues Lacerda, Francinaldo Sarges Braga, Roberto Messias Bezerra, Beatriz de Fátima Mendes Monteiro, Alexandro Cezar Florentino

DOI: 10.36229/978-65-5866-197-9.CAP.10

Capítulo 11: Estudo do desenvolvimento de nanocápsulas de poli-epsilon caprolactona co-encapsulando Metronidazol e óleo essencial de *Rosmarinus officinalis*. Uma estratégia terapêutica para o tratamento de parasitoses 121

Pedro Santos da Silva, Luiz Torres Neto, Gabriel Pedroso Viçozzi, Riciele Moreira de Morais, Letícia Marques Colomé, Eduardo André Bender

DOI: 10.36229/978-65-5866-197-9.CAP.11

Capítulo 12: Avaliação da fermentação de bebida alcoólica a base de mel 126

João Ivysson Assunção Silva, Maria Júlia Pereira Davi, Manoel Phellipe de Souza Fernandes, Vinícius José Barros de Oliveira, Elias Silva Gallina, Fernanda Matias

DOI: 10.36229/978-65-5866-197-9.CAP.12

Capítulo 13: Sementes de *Moringa oleifera*: Substrato promissor para a obtenção de lipase de *Apergillus niger* 143

Luciana Cristina Lins de Aquino Santana, Luana Dayse de Jesus Santos

DOI: 10.36229/978-65-5866-197-9.CAP.13

Autores: 148

Capítulo 1

Carvão ativado de endocarpo de macaúba (Acrocomia aculeata) para adsorção de CO_2 emitido pela queima do bagaço da cana-de-açúcar[1]

Ana Paula Alves de Lima Ribeiro
Kelson Carvalho Lopes

Resumo: O CO_2 (dióxido de carbono) é responsável pela contribuição e aumento do efeito estufa gerando o aumento do aquecimento da terra. Ao longo dos anos esse alto nível de concentração vem aumentando, causando efeito drásticos como poluição do ar, chuvas ácidas, afetando diretamente o meio ambiente e a saúde da população. Sendo o setor industrial e automovível que mais emite CO_2, pela queima de combustíveis fosseis combustíveis fósseis:(petróleo, gás natural, carvão mineral). E o setor sucroalcooleiro também é responsável por lançar milhões de toneladas de dióxido de carbono no meio ambiente através da queima do bagaço. Visando diminuir o impacto causado pelo efeito estufa, e com avanço tecnológico estudos vêm sendo desenvolvido diferentes técnicas para capturar e armazenar CO_2, uma delas é através de adsorção com carvão ativado. Carvão ativado é uma forma de carbono puro com grande nível de porosidade apresentando propriedades atribuídas a sua área superficial. A produção de carvão ativado é geralmente de origem vegetal, na qual o produto sólido é obtido através de carbonização de madeira, onde as técnicas utilizadas para obtenção e seu uso posterior determinaram a características do carvão produzido. Com base na madeira seca seu rendimento é e torno de 25 a 35% A Macaúba (acrocomia aculeata) também conhecida como coco de espinho, macaíba ou coco baboso é uma palmeira pertence à família das Arecaceae podendo atingir 20 m de alturas com diâmetro de 30 cm seus cachos podem pesar até 60 kg produzindo de 4 a 6 cachos por ano podendo viver até 100 anos. A característica incomparável do carvão é a larga superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tomará lugar e cujo tamanho e fora dos poros também influenciam na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular. A ativação pode ser de forma física e forma química: **Ativação física**: Na ativação física o carvão reage com gases combinado de oxigênio, vapores de água ou a mistura dos dois CO_2, H_2O. **Ativação química**: Passa por um processo de impregnação de agentes ativantes que são Cloreto de Zinco ($ZnCl_2$), Ácido fosfórico (H_3PO_4), Hidróxido de Sódio (NaOH) entre outros no material ainda não carbonizado, proporcionando a formação de ligações cruzadas, assim o material fica menos propenso a volatilização quando é submetido a altas temperaturas. Ao observar os dados obtidos, o carvão com maior área superficial foi o carvão ativado quimicamente **1180,1326 m^2/g** contra **212,7739 m^2/g**, do carvão ativado fisicamente e quanto maior a área superficial maior seu poder de adsorção como diz a literatura.

Palavras-chave: Carvão ativado. Adsorção. Macaúba. Ativação física. Ativação química

[1] https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/123456789/16000?locale=pt_BR
Monografia de TCC, aprovada em 3 de maio de 2019. Acesso em 4//01/2022.

1. INTRODUÇÃO

O CO_2 (dióxido de carbono) é responsável pela contribuição e aumento do efeito estufa gerando o aumento do aquecimento da terra. Ao longo dos anos esse alto nível de concentração vem aumentando, causando efeito drásticos como poluição do ar, chuvas ácidas, afetando diretamente o meio ambiente e a saúde da população. Sendo o setor industrial e automovível que mais emite CO_2, pela queima de combustíveis fosseis combustíveis fósseis:(petróleo, gás natural, carvão mineral). E o setor sucroalcooleiro também é responsável por lançar milhões de toneladas de dióxido de carbono no meio ambiente através da queima do bagaço. Visando diminuir o impacto causado pelo efeito estufa, e com avanço tecnológico estudos vêm sendo desenvolvido diferentes técnicas para capturar e armazenar CO_2, uma delas é através de adsorção com carvão ativado.

Carvão ativado é uma forma de carbono puro com grande nível de porosidade apresentando propriedades atribuídas a sua área superficial. (SOUZA, Líria Alves de). A produção de carvão ativado é geralmente de origem vegetal, na qual o produto sólido é obtido através de carbonização de madeira, onde as técnicas utilizadas para obtenção e seu uso posterior determinaram a características do carvão produzido. Com base na madeira seca seu rendimento é e torno de 25 a 35% (COELHO et al.,2008).

Seu poder adsorvente é proveniente de alta área superficial e da presença de uma variedade de grupos funcionais em sua superfície. (GUILADUCCI et al., 2006).

Para cada adsorção específica e para cada carvão, a distribuição e volume de poros são também para controlar o acesso das moléculas do adsorvido para a superfície interna do carvão ativado (WILLIAMS REED,2006).

A parte que cobre as sementes das angiospermas são chamadas de endocarpo, com finalidade de proteger o fruto na maioria das vezes é de material lenhoso rico em carbono.

Ao avaliar o endocarpo da macaúba estudos mostraram que elevados valores para a densidade aparentem o que representa uma boa característica para a produção de carvão vegetal (SILVA; BARRICHELO; BRITO 1986).

Além disso, Tenório (1982) certifica que o endocarpo das palmáceas são formados de um tecido fibroso rico em feixe vasculares e por um conjunto de células de enchimento, formando, portanto, um tecido lignificado e rígido que apresenta grande aptidão para ser convertido em carvão ativado de elevada qualidade.

1.1. CARACTERÍSTICAS DA MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*)

A macaúba distribui-se ao longo de grande parte da América Latina, expandindo-se desde o Paraguai até a Argentina passando pelo sul do Brasil e chegando até a zona subtropical e tropical da América, porém ausente em dois países Equador e Peru. (Hederson et al.,1995).

Quanto ao Brasil, a *Acrocomia aculeata* é uma espécie que possui uma ampla ocupação geográfica no território brasileiro, sua distribuição ocorre no Sudeste nos estados de São Paulo e Rio de Janeiro, existe ainda concentrações nas regiões Nordestes e Norte do Brasil além de ser encontrada na região sul e continua passando pelo estado de Minas Gerais e toda região Centro-Oeste sendo amplamente espalhadas pelas áreas de cerrado, onde as maiorias concentrações de povoamentos naturais localizam-se nos estados de Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso e Mato Grosso do Sul. (CARVALHO; SOUZA; MACHADO,2011).

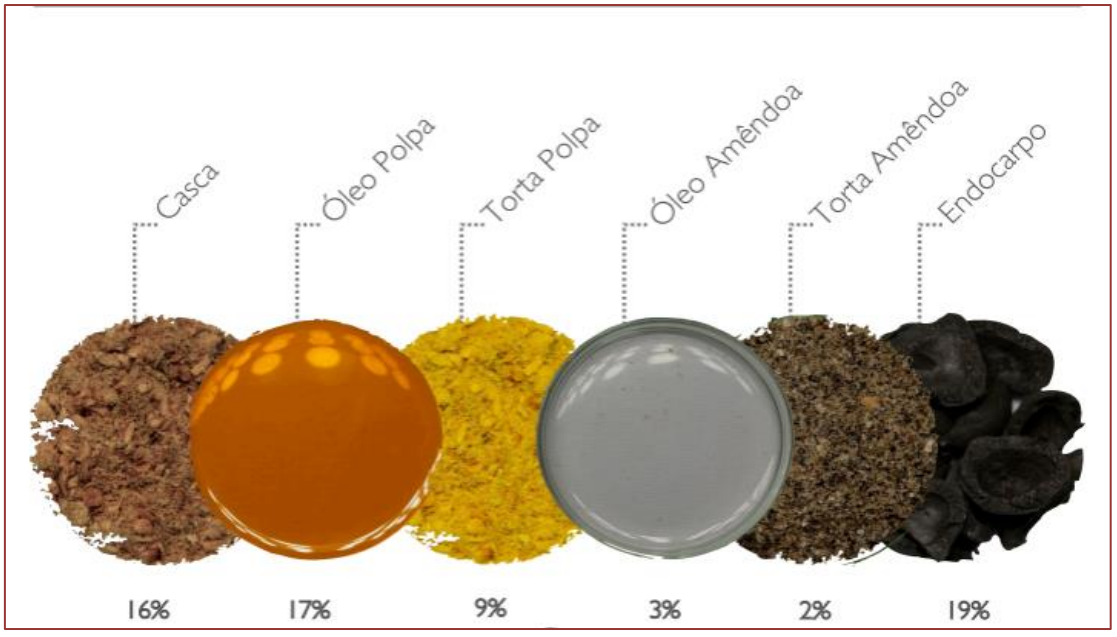
A Macaúba (*acrocomia aculeata*) também conhecida como coco de espinho, macaíba ou coco baboso é uma palmeira pertence à família das Arecaceae podendo atingir 20 m de alturas com diâmetro de 30 cm seus cachos podem pesar até 60 kg produzindo de 4 a 6 cachos por ano podendo viver até 100 anos. Seu período de floração de janeiro a fevereiro com frutificação entre março e abril. Figura 1.

Figura 1- Características do fruto da macaúba

Fonte: Nilton Junqueira (2019).

O fruto pode ser aproveitado desde a casca até a amêndoa algumas aplicações e potenciais proveniente do fruto pode ser observado na Figura 2 podendo ser empregado em: alimentos, cosméticos, biocombustível, energia, lubrificantes, oleoquímica, ração animal, fertilizante orgânico, carvão ativado.

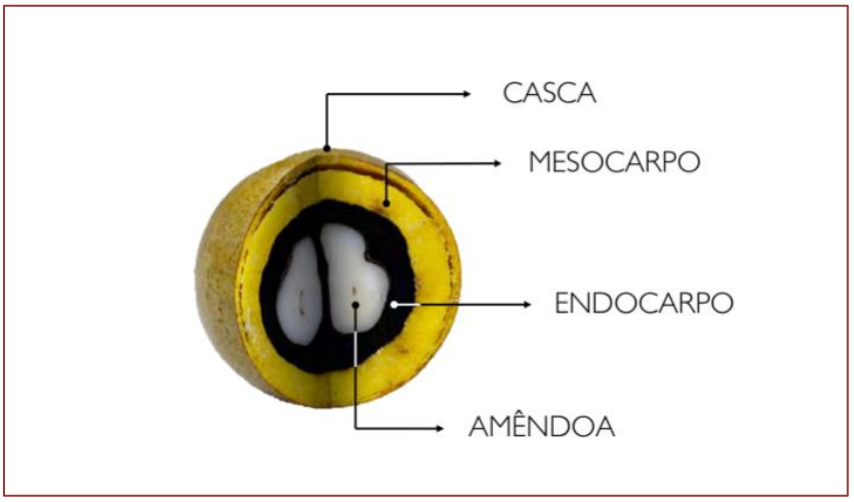
Figura 2 – Produtos obtidos pelo fruto



Fonte: Análise Solea (2009).

Segundo Mota et. All (2011), no decorrer do processo de maturação o fruto apresenta diferentes cores que varia de verde para amarelo de acordo com seu estágio de maturação, muitas vezes está coloração pode variar de região para região ficando mais claro ou mais escuro. O Fruto é formado por casca, polpa, endocarpo e amêndoa retratado na Figura 3.

Figura 3 – Partes do fruto



Fonte: Análise Solea (2009)

1.2. POLUIÇÃO DO AR DECORRENTE EMISSÕES DE CO_2

As diversas fontes de poluição são difíceis de classificar, mas podemos afirmar que desde as eras mais remotas, o planeta passa por dificuldades por fontes geradoras de poluição tanto naturais ou artificiais, este problema se agravou ainda mais com a revolução industrial isto fez com que o homem preocupasse ainda mais buscando medidas para contornar está situação (BRAUN, 2003). Ao longo dos anos as emissões de CO_2, variou pouco no decorrer das décadas, em 2001 a emissão de CO_2 era de 1,9 toneladas por pessoas passando para 2,2 toneladas em 2011, podemos observar que esse índice vem aumentando no decorrer dos anos necessitando de medidas eficazes para reduzir esses níveis de poluição (BBC,2012).

Segundo ETE (2016) , na busca para reduzir as emissões dos efeitos estufas, ocorreu uma busca por um combustível menos agressivo ao meio ambiente incentivado expansão do etanol no ano de 1970, decorrente da primeira crise do petróleo para reduzir as dependências do Brasil das importações , mas no entanto esse combustível ganhou destaque devido à redução de CO_2 entre seu surgimento até 2010 o etanol substituiu cerca de 250 bilhões de litros e com isso evitou a emissão de 550 milhões de toneladas de CO_2 no Brasil.

1.3. CARVÃO ATIVADO

Carvão ativado é produzido a partir da carbonização de madeiras e materiais lignucelulosico com alto teor de carbono como caroços de manga, cascas de arroz, bagaços de cana-de-açúcar. Um maior desenvolvimento de carvões ativados surgiu durante a Primeira Guerra Mundial, quando os carvões granulados eram utilizados em máscaras de gás. No entanto, foram nos últimos 50 anos que a tecnologia de produção de carvões ativados evoluiu significativamente (CUBAS[2], 2010 apud PEREIRA,2013 p 10).

Materiais que possui elevado concentrações de carbono, podem ser ativados, a maioria desses materiais possuem um certo grau de porosidade, com área superficial que varia de 10 a 15 m^2/g com a oxidação dos átomos de carbono no processo de ativação a área superficial aumenta, chegando a apresentar uma área superficial superior a 800 m^2/g ao término da ativação. (Claudino, 2003).

1.3.1. CARACTERÍSTICAS DO CARVÃO ATIVADO

A característica incomparável do carvão é a larga superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tomará lugar e cujo tamanho e fora dos poros também

[2] CUBAS, Karina Guedes. **Avaliação do desempenho de carvões ativos usados na remoção de composto orgânicos de água naturais proveniente de cianobactérias e suas toxinas**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba-PR. 2010.

influenciam na seletividade da adsorção através do efeito de peneira molecular (RODRIGUEZ-REINOSO e SABIO-MOLINA, 1998[3] apud MOLETA, 2011, p 15).

Segundo COUTINHO et al (2000) O carvão ativado é considerado um adsorvente de alta qualidade podendo ser usado na purificação, filtração e na remoção gases e materiais líquidos. A área superficial, estrutura dos poros, propriedades eletroforéticas e acidez superficial, são características de elevada importância, essas características dependem do material do carvão ativado e dos seus métodos de ativação (FERNANDES, 2010).

Nas figuras 4 e 5 podemos observar as características físicas do carvão que podem encontrar na forma granular (grão) e pulverizada em forma de pó.

Figura 4 - Carvão ativado granulado

Figura 5 - Carvão ativado pulverizado

Figura 6 - Carvão ativado físico

Figura 7 - Carvão ativado químico

Fonte: Do Autor (2019).

Nas figuras 6 e 7 vemos os carvões ativados física e quimicamente, respectivamente.

1.3.2. PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Anualmente se produz cerca de 400.000 toneladas de carvão ativado no mundo sendo obtida de diferentes percussores, aqui no Brasil as matérias mais utilizadas como percussores são madeiras, casca de coco e ossos. (FERNANDES, 2010).

De acordo com (BRUM,2007) o objetivo da ativação é o aumento da área superficial e da sua porosidade, assim mantendo o controle da distribuição dos poros e área superficial desse do material.

A ativação pode ser de forma física e forma química:

- **Ativação física**: Na ativação física o carvão reage com gases combinado de oxigênio, vapores de água ou a mistura dos dois CO_2, H_2O. (CLAUDINO 2003).
- **Ativação química**: Passa por um processo de impregnação de agentes ativantes que são Cloreto de Zinco ($ZnCl_2$), Ácido fosfórico (H_3PO_4), Hidróxido de Sódio (NaOH) entre outros no material ainda não carbonizado, proporcionando a formação de ligações cruzadas, assim o material fica menos propenso a volatilização quando é submetido a altas temperaturas. (FERNANDES, 2010).

1.3.3. ADSORÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

A adsorção é o processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos) de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). Nesse processo as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do

[3] RODRIGUES-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of carbons microporous. Advances in colloid and interface science, 76-77, 271-294, 1998

adsorvente (RUTHVEN, 19847[4], apud MOLETA 2011). A adsorção pode ocorrer tanto por mecanismos físicos como por mecanismos químicos (FOUST, 19808, apud MOLETA 2011). A adsorção física ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. As moléculas do fluido aderem-se à superfície do sólido e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido e o restante que permaneceu na fase líquida.

1.3.4. POROSIDADE

A porosidade é a capacidade de material sólido armazenar fluídos. Sendo classificada em: micro e macro porosidade. A micro porosidade é uma classe de tamanho de poros que, após ser saturada em água, a retém contra a gravidade. Os macros poros, ao contrário, após serem saturados em água não a retém, ou são esvaziados pela ação da gravidade. (DORTZBACH et al, 2008).

A funcionalidade desses poros fica evidente quando se considera que os micros poros são os responsáveis pela retenção e armazenamento da água no solo e os macros poros responsáveis pela aeração e pela maior contribuição na infiltração de água. Dessa forma, a formação de macro poros visando à melhoria estrutural do solo, pode ser por meio biológico ou mecânico, salientando que a conservação da macro porosidade é em função de práticas conjuntas de manejo (REINERT et al. 2006).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O desenvolvimento e as análises do carvão de macaúba, bem como a adsorção do CO_2, foram realizados no laboratório de carvão ativado (LCA), localizado no bairro de castelo branco, Campus I- UFPB.

Já o acompanhamento de adsorção do CO_2 emitido pelo bagaço da cana foi feito em um forno adaptado com medidor de CO_2, figuras 8 a 16, onde queimavam-se amostras de bagaço para obtenção da fumaça, no laboratório de operações unitárias sucroalcooleira do Centro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional (CTDR), localizado no bairro de Mangabeira, Campus V-UFPB.

Figura 8 - Forno construído para medição do CO_2 e queima do bagaço

Fonte: Do Autor (2019).

[4] RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984. 8 FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B.; Principles of Unit Operations. 2.ed. John Wiley & Sons, NY, 1980.

Figura 9 – Visão interna do forno para queima do bagaço.

Figura 10 – Recipiente construído para acomodar o carvão ativado dentro do forno para queima do bagaço.
;

Figura 11 - Recipiente construído para acomodar o carvão ativado dentro do forno para queima do bagaço.

Figura 12 - Recipiente construído para acomodar o carvão ativado dentro do forno para queima do bagaço

Fonte: Do Autor (2019).

Figura 13 - Recipiente construído para acomodar o carvão ativado dentro do forno para queima do bagaço.

Figura 14 - Recipiente construído para acomodar o carvão ativado dentro do forno para queima do bagaço

Figura 15 - Recipiente construído para acomodar o carvão ativado dentro do forno para queima do bagaço

Figura 16 - Recipiente construído para acomodar o carvão ativado dentro do forno para queima do bagaço

Fonte: Do Autor (2019).

O fruto foi adquirido em feiras livres no município de Itambé-PE, e no distrito de Lerolândia munícipio de Santa Rita- PB onde tive a ajuda do professor Kelson para pegar os frutos. Ficando armazenado no CTDR para a remoção dos caroços. A matéria prima utilizada foram os endocarpos de Macaúba (*Acrocomia Acaulatea*)

Figura 17 - endocarpos de macaúba

Fonte: Do Autor (2019).

Para a produção do carvão foi feita a lavagem dos frutos, retirada toda a polpa, após isso foi diretamente para estufa a uma temperatura de 80°C para secagem assim deixando os todos secos. Por ser um material muito duro, foi feita a trituração em moinho de martelo, localizado no laboratório de carvão ativado (LCA), demostrado na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**.

Figura 18 - moinho de martelo

Fonte: Do autor (2019).

A granulometria é feita através de peneiras de diferentes aberturas são padronizadas internacionalmente. Cada peneira tem um número de abertura por polegada linear denominado mesh. Em carvão ativado as granulometrias mais comuns são:3,5x6 mesh/ 3,5x8 mesh/ 6x10 mesh/ 6x12 mesh / 8x16 mesh/ 8x30 mesh/ 12x25 mesh/ 12x40 mesh/ 20x40 mesh/ 20x50mesh/ 30x60 mesh/ 40x80 mesh. (Carvão Ativo 2019).

A granulometria utilizada para a produção do carvão foi a 8x16 mesh com abertura de 2,38 mm.

Figura 19. Para se obter a granulometria desejada foram utilizadas peneiras *mash* Figura 10.

Figura 19 - peneiras *mash*

Fonte: Do autor (2019.

2.1. PARÂMETROS UTILIZADOS PARA PRODUÇÃO DO CARVÃO

2.1.1. 1ª ETAPA: LAVAGEM DA MATÉRIA-PRIMA COM HCL

Nessa etapa a matéria-prima é colocada em uma solução de HCl 5% durante 24h em uma incubadora com agitação de 160 rpm e 50 °C.

Esse processo é realizado para retirar as impurezas (inorgânicos) que possam estar presentes na amostra e realizar a desmineralização do material. Após passar as 24h na incubadora, a amostra deve ser lavada com água destilada para remover o excesso de HCl presente.

Para a lavagem, a matéria-prima é colocada em um recipiente com água destilada que será aquecida até atingir o ponto de ebulição. Nesse ponto, o ácido começa a se desprender da amostra. A solução gerada é descartada e coloca-se uma nova água para repetir o procedimento. Essa lavagem é repetida diversas vezes até que o pH da solução após o aquecimento esteja neutro.

Depois de lavada, a amostra é colocada na estufa para secar durante 12h.

2.1.2. 2ª ETAPA: ATIVAÇÃO QUÍMICA COM H_3PO_4

Para realizar a ativação da matéria-prima com o H_3PO_4, primeiramente pesa-se a amostra que estava secando na estufa e esta é colocada em uma solução de H_3PO_4 85% na proporção 1:1, ou seja, a quantidade de H_3PO_4 (em massa) que será utilizada deve ser a mesma da matéria-prima utilizada.

Seguindo o mesmo procedimento da etapa 1, a amostra é deixada na solução de H_3PO_4 85% durante 24h em uma incubadora com agitação de 160 rpm e 50 °C.

2.1.3. 3ª ETAPA: CARBONIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA NO FORNO ROTATIVO

A matéria-prima ativada com H_3PO_4 é retirada da incubadora e colocada no forno rotativo para que seja carbonizada. Figura 20.

Figura 17 - forno rotativo utilizado para carbonização de carvão ativado

Fonte: Do autor (2019).

A temperatura final do forno foi de 700 °C, com uma rampa de temperatura de 10°C/min. Após atingir 700 °C, foi feita a ativação física com um fluxo de 0,8 g/cm^3 de vapor de água durante 30 min, mantendo-se a mesma temperatura.
Ao fim do processo de carbonização, o carvão produzido deve ser lavado para retirar o excesso de ácido presente no mesmo. Essa lavagem é feita da mesma forma da etapa 1, e deve ser repetida diversas vezes até que o pH da solução seja neutro.
Para a produção do carvão ativado de Coco (Cocos nucifera) foram utilizados os mesmos parâmetros que foi produzido o carvão de macaúba.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. ANÁLISES DO CARVÃO

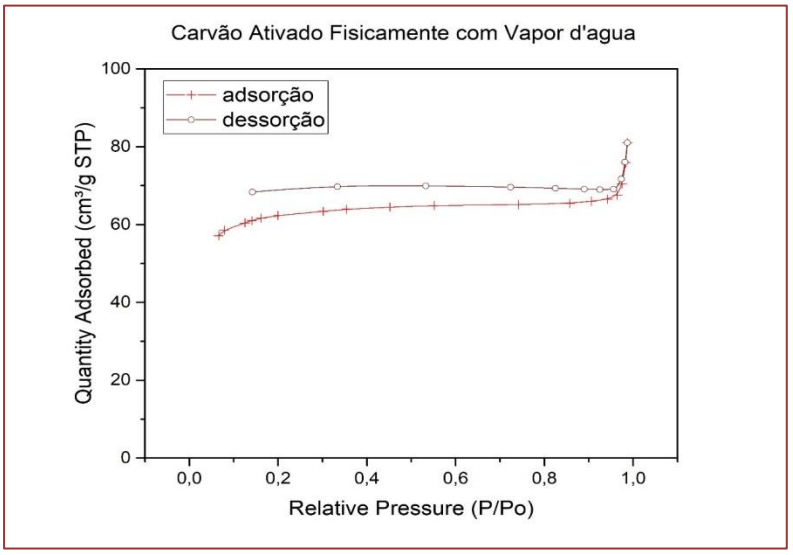
Os resultados e características do carvão ativado de macaúba são apresentados na tabela 1. Análise Superficial do Carvão Ativado Fisicamente com Vapor d'agua, Figura 11.

Tabela 1 - Resultados e características do Carvão Ativado Fisicamente

Parâmetros Analisados	Carvão Ativado Fisicamente
BET Surface Área:	212,7739 m^2/g
t-Plot Micropore Área:	145,2580 m^2/g
Volume do Poro	0,1176 cm^3/g
Diâmetro do Poro	22,0649 Å

Fonte: Do autor (2019).

Figura 11 - Análise superficial do carvão ativado físico de macaúba



Fonte: Do autor (2019).

Resultados e características do carvão ativados quimicamente apresentados na tabela 2.

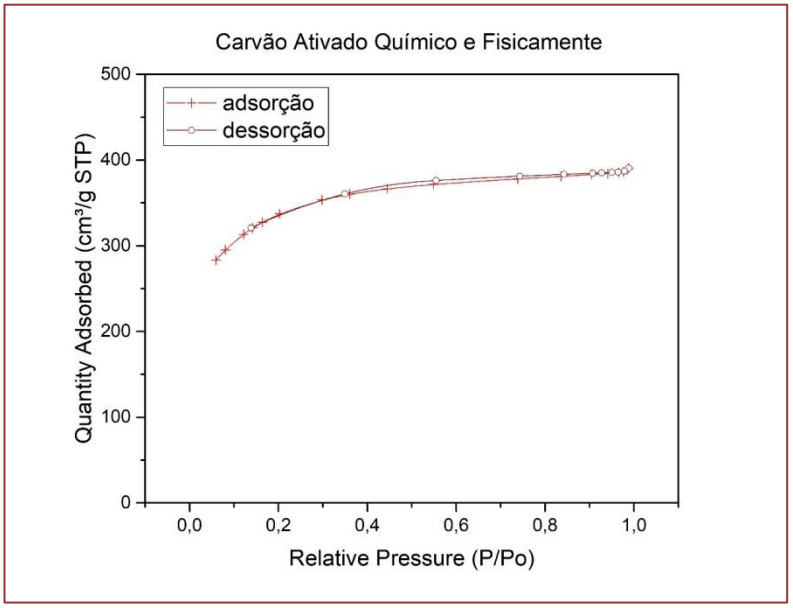
Análise Superficial do Carvão Ativado via tratamento químico e físico mostrado na figura 12.

Tabela 2 - Resultados e características do Carvão Ativado quimicamente

Parâmetros Analisados	Carvão Ativado Químico e Fisicamente
BET Surface Área:	1180,1326 m^2/g
t-Plot Micropore Área:	575,0321 m^2/g
Volume do Poro	0,6010 cm^3/g
Diâmetro do Poro	20,3721 Å

Fonte: Do autor (2019).

Figura 12 - Análise superficial do carvão ativado físico-químico



Fonte: Do autor (2019).

Observando os gráficos e os resultados obtido o carvão ativado quimicamente tem maior poder de adsorção e dessorção com área superficial de 1180,1326 m^2/g.

De acordo com (BORBA, 2006 apud MAXWEL 2007, p 34) quanto maior a área superficial maior será a eficiência de adsorção.

O carvão físico apresentou uma área superficial de 212,7739 m^2/g, porém esse carvão só pode ser usado como adsorvente já que apresentou baixa capacidade de dessorção que seria retirada das substâncias que forem adsorvidas por um sólido como foi mostrado no gráfico.

3.2. ADSORÇÃO DE CO_2

3.2.1 METODOLOGIA:

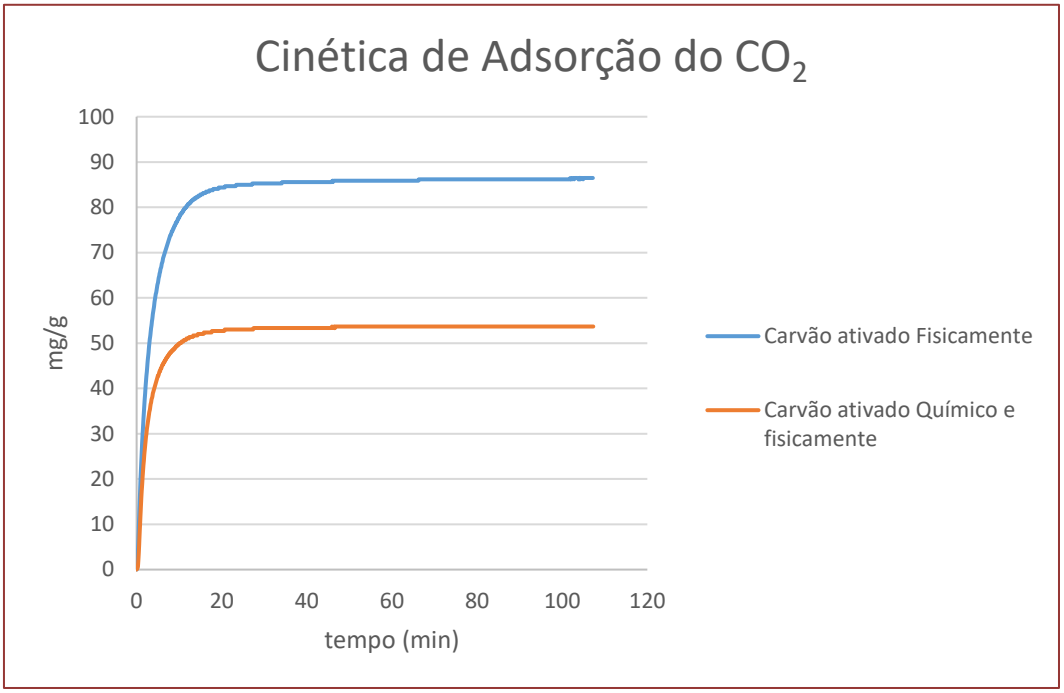
A avaliação da capacidade de adsorção de CO_2 do carvão ativado, foi determinada utilizando um analisador termogravimétrico (TA Instruments TGA), ver na figura 13. Cerca de 30 mg de adsorvente foram colocados no recipiente de amostras do TGA. O gás nitrogênio que entra no forno da câmera de balanço flui direto através da amostra, que foi aquecida à 120 °C, por uma hora. Ao final do experimento a amostra foi resfriada à 25 °C, quando foi exposta a um fluxo de CO_2 de 50 mL/min durante 200 min. (ASTM,2011b).

Figura 13 - Análise termogravimétrica (instrumento TG)

Fonte: Do autor (2019).

3.2.2. RESULTADO

Figura 13 - Análise termogravimétrica



Fonte: Do autor (2019).

As capacidades de adsorção de CO_2 do carvão ativados fisicamente e o ativado químico/fisicamente foram, respectivamente, 53,67 $mg.g^{-1}$ e 86,47 $mg.g^{-1}$. A diferença expressiva nesses valores pode ser explicada pelos resultados dissimilar de área superficial registrada pela análise BET.

Figura 18 – Recipiente construído para acomodar o carvão ativado dentro do forno para queima do bagaço

Fonte: Do autor (2019).

Tabela 3 - Resultados da % adsorção dos carvões produzidos

DATA	TIPO	MATÉRIA PRIMA	PESO INICIAL	PESO FINAL	% DESSORÇÃO
17/04/19	QUÍMICO	**COCO**	15,0001 g	14,3236 g	**4,51**
12/04/19	QUÍMICO	**COCO**	14,0000 g	13,4775 g	**3,73**
09/04/19	QUÍMICO	**MACAÚBA**	14,0000 g	13,4785 g	**3,72**
11/04/19	QUÍMICO	**MACAÚBA**	16,0000 g	15,6029 g	**2,48**
12/04/19	FÍSICO	**MACAÚBA**	15,0000 g	14,7123 g	**1,92**
11/04/19	FÍSICO	**MACAÚBA**	15,0000 g	14,8231 g	**1,18**

Fonte: Do autor (2019).

Os pesos que aparecem na tabela 3, representam o peso do carvão ativado + o peso do recipiente, como mostrado na figura 21.

Para cada um deste resultados, foi utilizado 110 g (55 g + 55 g) de bagaço para a queima dentro do forno.

Ao observar os dados da tabela 3, o carvão com maior área superficial foi o carvão ativado quimicamente, e quanto maior a área superficial maior seu poder de adsorção, como diz a literatura.

4. CONCLUSÕES

Ao observar os dados obtidos, o carvão com maior área superficial foi o carvão ativado quimicamente 1180,1326 m^2/g contra 212,7739 m^2/g, do carvão ativado fisicamente e quanto maior a área superficial maior seu poder de adsorção como diz a literatura.

REFERÊNCIAS

[1] ANALISE SOLEÁ, MACAÚBA Produção de mudas, plantio e Tratos culturais Disponível em: , http://pages.cnpem.br/wectbe/wp-content/uploads/sites/83/2017/06/Felipe_Morbi_Acrotech_Sole%C3%A1.pdf. Acesso em: 28 de abril de 2019

[2] BBC. 2012. CHINA, ÍNDIA E BRASIL EMITIRAM MAIS CO2 EM 2011, diz pesquisa. Disponível em: Acesso em: 28 de maio de. 2019.

[3] BORBA, C. E. MODELAGEM DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2006.

[4] BRAUN, S. APPEL, L, G . SCHMAL, M A POLUIÇÃO GERADA POR MÁQUINAS DE COMBUSTÃO INTERNA MOVIDAS À DIESEL - A QUESTÃO DOS PARTICULADOS. ESTRATÉGIAS ATUAIS PARA A REDUÇÃO E CONTROLE DAS EMISSÕES E TENDÊNCIAS FUTURAS. Quim. Nova, Vol. 27, No. 3, 472-482, 2003

[5] BRUM, Sarah. Silva PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO CAFÉ. Universidade Federal de Lavas. Lavas Minas Gerais, Brasil 2007. Disponível em http/www.ppgem et.etfpr.edu.br> acesso em: 28 de abril de 2019

[6] CARVALHO, K. J.; SOUZA, A. L.; MACHADO, C. C. ECOLOGIA, MANEJO, SILVICULTURA E TECNOLOGIA DA MACAÚBA. MACAÚBA ACROCOMIA ACULEATA (Jacq.) Lood. ex. Mart., p. 35, 2011

[7] CARVÃO ATIVO. Diponível em http/www.c2orio.br>acesso em 15 de maio de 2019

[8] CLAUDINO, A A PREPARAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE TURFA E SUA UTILIZAÇÃO NA REMOÇÃO DE POLUENTES, 2003

[9] COUTINHO, A. R. et al. Preparação DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE FIBRAS DE CELULOSE In: ENCONTRO BRASILEIRO SOBRE ADSORÇÃO, 2, 2000, Florianópolis. Anais. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2000. p. 139-161

[10] COELHO, S., T.; GREGOTUR, C.; TACCINI, M., M.; SALES, B., B. de; DALMOLIN, K., P., P.; FIGUEIREDO, N., J., V.; BARBOSA, R., M.; GRISOLI, R., P., S.; CARVÃO VEGETAL ASPECTOS TÉCNICOS, SOCIAIS, AMBIENTAIS e ECONÔMICOS. CEMBIO. Programa de Pós-Graduação em Energia (PPGE) da Universidade de São Paulo (USP), 2008.

[11] DORTZBACH, D.; LÉIS, C. M. DE BEBER, C. L.; COMIM DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE E DA POROSIDADE DE UM ARGILOSSO SUBMETIDO A DIFERENTES APLICAÇOES DE DESETOS SUÍNOS E UREIA.

[12] ETE, O COMPROMISSO DO BRASIL NO COMBATE ÀS MUDANÇAS CLIMÁTICAS: PRODUÇÃO E USO DE ENERGIA, 2016

[13] FERNANDES, Kendra D'Abreu Neto. USO DE CARVÃO ATIVADO DE ENDOCARPO DE COCO NO TRATAMENTO DE ÁGUA. Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2010. Disponível em: http//www.pucrs.com.br> Acesso em: 28 de abril de 2019

[14] GUILARDUCI, V. V. D. S., Adsorção de Fenol sobre carvão ativado em meio alcalino, Quim. Nova, Vol. 29 Nº. 6, 2006, p. 1226-1232.

[15] HENDERSON, A.; GALEANO, G.; BERNAL, R. FIELD GUIDE TO THE PALMS OF THE AMERICAS New Jersey: Princepton University, p 166-167, 1994

[16] MAXWELL, ADSORÇÃO E CARVÃO ATIVADO E OUTROS MATERIAS 0511121_2007_Cap_3.doc disponível em https:www.Maxwell.vrac.puc.rio.br> acesso em 27 de abril de 2019

[17] MOLETA R, N CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO A PARTIR DE BIOMASSA AMILÁCEA, 2011 Curitiba: Universidade tecnológica do Paraná. p. 15-18

[18] MOTA, C. G et al. EXPLORAÇÃO SUSTENTÁVEL DA MACAÚBA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: COLHEITA, PÓS-COLHEITA E QUALIDADE DOS FRUTOS. INORME AGROPECUÁRIO, BELOHORIZONTE, V. 32 , n. 265 , P. 41 – 51, nov. /dez. 2011.

[19] PEREIRA N,E CARVÃO DO CAROÇO DE AÇAI (Euterpe oleracea) ATIVADO QUIMICAMENTE COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO (NAOH) E SUA EFICIÊNCIA NO TRATAMENTO DE ÁGUA PARA O CONSUMO. Escola Estadual de ensino médio professora Ernestina Pereira Maia 2013 Moju-PA p.1 ;

[20] REINERT, D. J.; REICHERT, J. M.; VEIGA, M.; SUZUKI, L. E. A. S. Qualidadefísicadosolo,2006.Disponívelem:http://rodrigojsj.googlepages.com/propriedadesfisicas.pdf Acessado em: 15/05/2019

[21] SILVA; BARRICHELO, L. E. G.; BRITO, J. O. ENDOCARPOS DE BABAÇU E MACAÚBA COMPARADOS Á MADEIRA DE EUCALYPTUS GRANDIS PARA PRODUÇAÕ DE CARVÃO VEGETAL. Revista do IPEF, v. 34, p 3134 1986

[22] SOUZA, Líria Alves de. "Carvão ativado"; Brasil Escola. Disponível em <https://brasilescola.uol.com.br/quimica/carvao-ativado.htm>. Acesso em 13 de abril de 2019

[23] WILLIAMS, P.; REED, A. DEVELOPMENT OF ACTIVATED CARBON PORE STRUCTURE VIA PHYSICAL AND CHEMICAL ACTIVATION OF BIOMAS FIBRE WASTE. Biomass and Bioenergy, v. 30, n. 2, p. 144–152, fev. 2006.

Capítulo 2

Estudo sobre a adição do bagaço de cana-de-açúcar na produção de placas de gesso para construção civil[5]

Hugo da Silva Figueiredo
Kelson Carvalho Lopes

Resumo: A produção e consumo de cana-de-açúcar pelo setor sucroalcooleiro cresce acentuadamente a cada dia, na safra 2017/2018 a Paraíba chegou a moer 5,9 mil toneladas de cana, gerando também um grande número de resíduos. Cada resíduo tem o seu destino final, eles são reaproveitados no processo produtivo, mas novas maneiras de reuso são experimentadas e apresentadas, como forma de um melhor aproveitamento dos materiais e a busca pela diminuição dos impactos ambientais causados por eles. O objetivo desse trabalho de conclusão de curso é utilizar o maior resíduo do setor sucroalcooleiro, o bagaço de cana, na confecção de placas de forro para o uso na construção civil. Foram confeccionadas placas com dimensões de 200 x 200 mm com a mistura de gesso e bagaço com granulometria menor que 290 mm. Nas amostras foram avaliadas as resistências mecânicas e físicas, comparadas com a placa de gesso comercial. A resistência mecânica das placas com bagaço foi similar ao gesso comercial chegando a 1,6 Mpa de carga de flexão. Na resistência física as amostras com fibra absorveram mais água, contudo, ainda se mantiveram com menor peso, não comprometendo a aplicabilidade das placas nos forros da construção civil. A análise dos resultados mostrou a viabilidade na junção do bagaço e o gesso, oferecendo resistência e confiabilidade na produção das placas.

Palavras-chave: Bagaço. Cana-de-açúcar. Gesso. Placas de forro. Resíduo. Construção civil.

[5] Monografia de TCC, aprovada em 3 de maio de 2019.

1. INTRODUÇÃO

O ciclo da cana-de-açúcar no Brasil teve início em meados do século XIV, quando as primeiras mudas foram plantadas. Logo os engenhos, unidades de produção de açúcar, foram implantadas e iniciaram um processo de expansão territorial para o cultivo, ocupando todo o litoral. Mais de cinco séculos se passaram, e hoje o crescimento da cultura canavieira atinge números surpreendentes. O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, na última safra tivemos uma produção de cana de 620 milhões de tonelada. Nosso território apresenta condições propícias para o desenvolvimento dessa cultura sustentável e renovável, devido a sua diversidade climática e as reservas de água em abundância, proporcionando inúmeros tipos de cultivos num mesmo ano. O plantio de cana é feito em praticamente quase todo o território brasileiro, concentrando sua força econômica na região sudeste.

Da cana-de-açúcar surgem vários produtos de diferentes utilidades, devido sua capacidade de acumular grandes concentrações de sacarose, o que a torna umas das principais culturas brasileiras. Com ela produzimos combustíveis, açúcares e aguardente em grande quantidade. Para cada tonelada de cana, a produção das usinas chega em torno de 75 litros de etanol e cerca de 100 quilos de açúcar (CARDOSO, 2006).

O processo sucroalcooleiro vem se reestruturando com novas tecnologias e em processos na área de plantio. Novos caminhos para o preparo de solo, automação, melhoramento genético e adição de transportes variados foram incorporados e atualmente o país tem cerca de 400 usinas e mais de 70 mil fornecedores de cana-de-açúcar procurando e estudando meios para o desenvolvimento do setor (ECONOMIA, 2009).

A indústria gera um grande número de resíduos, que são inseridos novamente no ciclo produtivo, como o bagaço para cogeração de energia elétrica, a vinhaça e a torta de filtro como substitutos de insumos químicos na lavoura. Esse aproveitamento é essencial para baixam o custo da produção e evitam o depósito impróprio na natureza, contaminando o solo e os rios (CARDOSO, 2006).

O bagaço de cana-de-açúcar é o subproduto mais atrativo do setor sucroalcooleiro, devido ao seu poder calorífico, virou o principal insumo para a garantia de autossuficiência energética das usinas, servindo como combustível no processo produtivo da fabricação de açúcar e do álcool. Sua utilidade para a geração de bioeletricidade, a influência direta na venda de crédito de carbono, alimentação animal, adubação orgânica e produção de álcool de segunda geração, o credencia a um maior investimento em pesquisas e consequentemente buscas por outros produtos (ALVES, 2013).

Nas usinas de açúcar e álcool 90% do bagaço é reutilizado para produção de energia, processo denominado cogeração. Para alimentar as caldeiras, o bagaço é a fonte energética utilizada, resultando na geração simultânea de energia térmica e mecânica a partir do vapor Apesar desse grande reaproveitamento do bagaço em busca da autossuficiência elétrica por parte das usinas, ainda é expressiva a quantidade de bagaço que fica inutilizado nos pátios de estocagem esperando uma destinação final.

A construção civil é responsável por possuir o maior resíduo sólido da área urbana, oriundo de serviço de alvenaria, acabamento ou por algum tipo de demolição. Por produzir o maior número de resíduos da sociedade e ocupar o território para construir e se desenvolver, este setor é o maior causador dos impactos ambientais no mundo (ALVES, 2013).

O gesso é um dos materiais mais utilizados na construção civil, sua empregabilidade em vedações internas, paredes, forros e revestimentos são fundamentais para o crescimento do setor. Com tantas utilizações no canteiro de obra, o gesso integra a lista dos materiais que mais geram resíduos, mas um dos únicos produtos que pode ser reaproveitado de diferentes formas (DRYWALL, 2012).

Nesse contexto, o uso de tecnologias que buscam por soluções alternativas para qualquer tipo de resíduo vem crescendo, visando reduzir o impacto ambiental e buscando a sustentabilidade.

Este trabalho teve como finalidade buscar a junção de dois materiais, em prol de mudanças em um produto já existente, o tornando sustentável.

1.1. GESSO

O gesso é um aglomerante obtido de um mineral chamado gipsita, que é um sulfato de cálcio bi hidratado ($Ca\ SO_4\ 2H_2O$) que existe em diversas regiões do mundo como forma de rocha natural. A facilidade de se desidratar e se reidratar são características peculiares que a gipsita possui, esse mineral perde 3/4 da água de cristalização durante o processo de calcinação, convertendo-se a um sulfato semi hidratado de cálcio ($Ca\ SO_4\ 1/2H_2O$). Para se obter o gesso é necessário extrair a rocha de gipsita, diminuir seu tamanho em processos de trituração e finalmente a queima do material(ADALPHO, DE FREITAS, & BENVINDO, 2008).

No Brasil, 90% do gesso é proveniente do Estado de Pernambuco, na região do Araripe. O polo gesseiro do Araripe está situado no extremo oeste de Pernambuco, esta região abriga um dos maiores depósitos exploráveis de gipsita do continente americano, sendo um dos mais propícios em economia mineral. O polo gesseiro de Pernambuco é formado por 18 minas em atividade, 69 unidades industriais de calcinação e 250 indústrias de pré-moldado (ADALPHO, DE FREITAS, & BENVINDO, 2008).

No mercado gesseiro, existe toda uma cadeia produtiva que envolve a mineração e beneficiamento da gipsita, comercialização e distribuição do gesso, empresas da construção civil e de máquinas e ferramentas, fabricantes de explosivos, indústria química e fabricantes de embalagens, gerando cerca de 12.000 empregos diretos e 60.000 empregos indiretos (CINCOTTO, AGOPYAN & FLORINDO, 1988).

1.1.1. O USO DO GESSO NA CONSTRUÇÃO CIVIL

Devido a ser um aglomerante que depois de misturado a água, endurece e adquiri resistência, o uso do gesso é cada vez maior na construção civil. Sua principal característica é conseguir aderir-se a alvenaria e concreto, diferentemente de argamassas que precisam da aplicação de chapisco. Além de ser de fácil moldagem, ele obtém boas propriedades térmicas e acústicas, é isolante contra a propagação do fogo, tem menor custo e com a sua aplicação é possível iniciar o processo de pintura mais cedo (GOMES, PAULA, & BESSA, 2013).

O gesso é um material ligeiramente solúvel em água o que leva à sua deterioração quando exposto à água. Assim, o gesso é inadequado para aplicações em exteriores e em zonas de elevada humidade. Sua aplicabilidade se limita a lugares que não entrem em contato com a água, pois pode dissolver. Sua principal participação é para áreas internas residenciais e escritórios (DRYWALL, 2012).

1.1.2. FORROS

Forros de gesso são utilizados atualmente em edifícios residenciais e comerciais para ocultar instalações presas ao teto dos compartimentos ou para criar detalhes e iluminação diferenciada. Cada tipo de forro se adéqua a um contexto específico.

É cada vez mais popular a utilização das placas de gesso em construções e reformas no Brasil. Isso se deve à praticidade e aos benefícios desse recurso, que pode facilitar instalações elétricas, colocação de luzes, proteção térmica e acústica. Além disso, sua colocação é bastante simples e fornece um acabamento muito bonito ao ambiente (ROSSO, 2016).

No mercado existem dois tipos de forro de gesso:

- Placas convencionais no formato de 60x60cm ou 65x65cm com encaixe do tipo macho e fêmea, fixadas por arames presos no teto; Figura 1.
- Chapas acartonadas (com aplicação de papel cartão em ambas as faces), que se empregam em tamanhos maiores.

Figura 1 - Montagem de forro residencial

Fonte: Eso (2010).

1.2. BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O bagaço de cana-de-açúcar é a fração de biomassa que resulta dos processos de limpeza, preparo e extração do caldo de cana. Esse resíduo fibroso é composto por aproximadamente 50% de celulose, 25% de hemicelulose e 25% de lignina, que juntas formam mais de 75% da biomassa vegetal e confere a resistência mecânica à planta. A proporção de fibra depende do tipo de cana-de-açúcar utilizada, tipo de solo onde a cana é cultivada, procedimentos de colheita e a realização da queima do canavial. As variedades comumente utilizadas no Brasil produzem entre 270 e 290 kg de bagaço por tonelada processada (SANTOS, BORÉM, & CALDAS, 2011).

Fibra e açúcar, são os componentes da cana-de-açúcar quem ficam no bagaço, tornando-o uma matéria orgânica vegetal rica em polissacarídeos (açúcares complexos). O restante da biomassa é composto por substâncias como proteínas, óleos vegetais e minerais (CARDOSO, 2006).

O bagaço da cana-de-açúcar, Figura 2, é um importante peça na matriz energética brasileira, ele é queimado nas usinas de açúcar e álcool para gerar vapor e produzir energia elétrica. Porém, nos pátios de estocagem das indústrias sucroalcooleiras, uma grande quantidade desse resíduo fica armazenado por um período. Esse tempo que o bagaço fica nos pátios para ser reaproveitado, causa alterações físico-químicas, tendo como principal, a diminuição do seu poder calorífico (SANTOS, BORÉM, & CALDAS, 2011).

Figura 2 - Pátio de estocagem de bagaço

Fonte: Coopercitrus (2015).

1.2.1. TIPOS DE REUSO DO BAGAÇO

1.2.1.1. RAÇÃO ANIMAL

Atualmente o bagaço é muito utilizado como fonte de alimento para ruminantes, devido ao bagaço hidrolisado contribuir com exigências nutricionais a que o animal necessita. A grande quantidade de bagaço disponibilizada para esse reuso, é economicamente viável e mantém o princípio da conservação do meio ambiente, além de ser abundante no momento de precariedade de forragem (CÁSSIA, HENRYQUE, & DO NASCIMENTO, 2012).

1.2.1.2. COGERAÇÃO DE ENERGIA

Durante um período do ano, o Brasil sofre com a seca que interfere diretamente nos reservatórios das usinas hidrelétricas, daí a importância da cogeração de energia utilizando o bagaço de cana. Atualmente o setor sucroalcooleiro consegue utilizar a cogeração de energia para produzir açúcar, álcool e ainda consegue exportar o excedente.

Na produção de energia pelo processo de cogeração, são produzidas energia eletromecânica (energia elétrica e acionamentos mecânicos) que é transformada em eletricidade por meio de geradores e a energia térmica (vapor, água quente e água gelada) que é utilizada como fonte de calor em um processo industrial (ALVES, 2013).

Com o uso de tecnologias mais eficientes dentro da usina, já é possível vender a eletricidade produzida por cogeração, fato que aumentou a visibilidade pelo setor sucroenergético no mundo. Apesar da grande quantidade de bagaço que a indústria produz, apenas uma parte é utilizada como potencial energético, isso pelo fato do desperdício de energia com as tecnologias intermediárias das termoelétricas das usinas, e a falta de investimento para aumentar a quantidade de potência elétrica produzido pela biomassa (SILVA, 2009).

1.2.1.3. ETANOL DE SEGUNDA GERAÇÃO

O etanol de segunda geração é produzido a partir da biomassa vegetal, que é composto basicamente por um polímero formado por cadeias de glicose, intrínsecos na celulose. Por meio de uma quebra da celulose em moléculas simples de glicose, é que se consegue fermentar o açúcar por meio de micro-organismos e produzir o etanol. Para produzir esse etanol de segunda geração, é necessário se passar por 4 etapas: pré-tratamento, hidrólise química, hidrólise enzimática e auto hidrólise. Essas etapas variam de acordo da biomassa utilizada e o alto custo nestes processos são o principal obstáculo na produção (KAWA, 2015).

1.2.1.4. CINZAS DO BAGAÇO

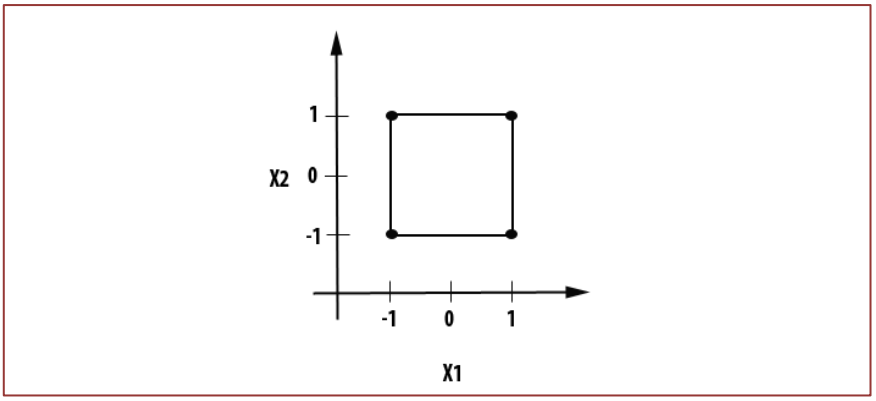
O bagaço utilizado para queima no processo de cogeração, produz cinzas que atualmente tem participação ativa nas pesquisas para ser introduzido diretamente na construção civil. Por meio do reaproveitamento das cinzas na produção de concreto, poderá ser substituído em até 30% a quantidade de massa de cimento na mistura, devido a cinza ter uma grande concentração de sílica que ajuda como aglomerante da mistura (Kawa, 2015).

1.3. ELABORAÇÃO DO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS PARA INICIAR A FERMENTAÇÃO

1.3.1. EXPERIMENTO COMPOSTO CENTRAL

Os experimentos centrais são os mais populares dentre os planejamentos de experimentos de segunda ordem. Basicamente, estes experimentos são compostos de um ponto central, que será executado com réplicas e dará uma estimativa interna do erro puro e de pontos axiais, que irão determinar os termos quadráticos. Figura 3.

Figura 3- (a) Experimento fatorial 2^2



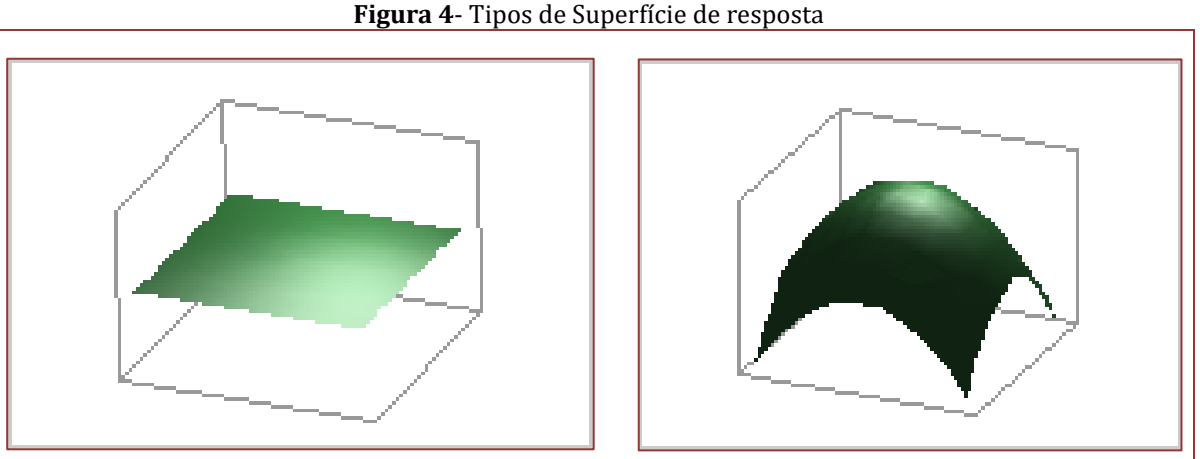
Fonte: PORTALACTION (2019).

1.4. O QUE SÃO EXPERIMENTOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA, EXPERIMENTOS CENTRAIS COMPOSTOS?

1.4.1. O QUE É UM EXPERIMENTO DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA?

Um experimento de resposta de superfície é um conjunto de técnicas avançadas de planejamento de experimentos (DOE) que ajudam a entender e otimizar melhor a resposta. A metodologia do experimento de superfície de resposta é usada, frequentemente, para refinar modelos após a determinação dos fatores importantes por meio de filtragem de experimentos ou experimentos fatoriais, especialmente quando existe suspeita de curvatura na superfície de resposta (MINITAB, 2021). Figura 4.

Figura 4- Tipos de Superfície de resposta



Superfície de resposta sem curvatura Superfície de resposta com curvatura

Fonte: (MINITAB, 2021)

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. MATÉRIAS-PRIMAS

Na realização deste trabalho, foram necessárias como matérias-primas:

- Bagaço de cana-de-açúcar proveniente da Destilaria Miriri localizada no Distrito de Santa Rita, Fazenda Miriri/PB, e
- O gesso para fundição de fabricação da Gesso Santo Antônio localizado no distrito de João Pessoa, município Castelo Branco/PB.

2.1.1. CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

2.1.1.1. TRATAMENTO DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

O bagaço coletado para esse experimento estava no pátio de estocagem da Usina Miriri e chegou no laboratório de Operações Unitárias da UFPB já bastante seco devido aos dias expostos ao ar livre. Após a chegada, o bagaço foi espalhado, Figura , sobre a mesa no laboratório e manualmente foram sendo retirados impurezas e pedaços maiores de bagaço, a fim de melhorar o processo no moinho.

Figura 5 - Limpeza manual do bagaço

Figura 6 - Secagem do bagaço

Fonte: Do autor (2019).

Depois do processo da limpeza, o bagaço foi colocado na estufa por três horas a uma temperatura de 105° com o intuito de diminuir sua umidade, visando um material mais seco e de fácil quebra quando passar entre as facas do moinho Figura 6.

Após a retirada do bagaço da estufa, foi inserido ao moinho de facas, Figura 7, pequenas porções de bagaço, fazendo com que a moagem do bagaço tenha um melhor desempenho e o moinho não pare de funcionar com uma sobrecarga de material adicionado.

Figura 7 - Moagem do bagaço no moinho de facas

Figura 8 - Peneiramento do bagaço

Fonte: Do autor (2019).

Todo o bagaço processado passou por uma peneira vibratória, Figura , esse peneiramento foi um dos fatores que contribuiu para o resultado final da produção das placas, pois utilizamos um bagaço com granulometria menor que 0,297 mm para que o processo de mistura com o gesso esteja uniforme e homogêneo.

Foram utilizadas as peneiras de 20, 30, 40, 50 mesh e o fundo. Cada peneiramento recebeu 100 g de bagaço, obtendo no final de cada processo 35g da granulometria desejada.

2.1.1.2. GESSO

O gesso em pó foi caracterizado originalmente como saiu de fábrica, ele foi pesado e diretamente utilizado no processo de fabricação das placas, não foi realizada nenhuma análise granulométrica ou mineralógica. O processo de produção foi semelhante aos fabricantes de placas de gessos informais, onde o gesso vendido em sacos de 50 kg se mistura a água diretamente sem nenhum tipo de análise.

2.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

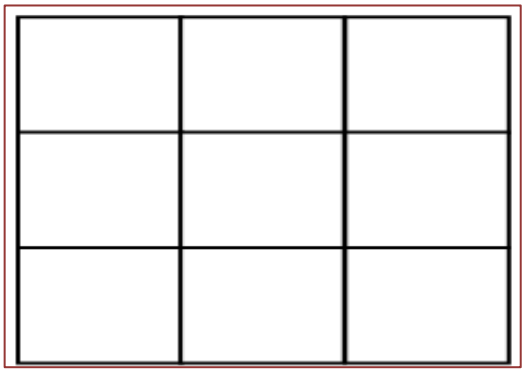
2.2.1. DETERMINAÇÃO DA MASSA DE GESSO E BAGAÇO

O material em estudo são placas de forro, constituídos por gesso e bagaço de cana-de-açúcar. Para avaliar as propriedades físicas das placas, foram utilizadas várias proporções de bagaço e gesso. A quantidade de água utilizada foi a mesma em todas as 11 placas.

Para determinar a quantidade de cada material, foi pesado em um béquer o mesmo volume de gesso e bagaço, como visto na Figura 9.

Figura 9 - Proporção das amostras

Figura 10 - Divisão da placa



Fonte: Do autor (2019)

Para obter o peso utilizado de bagaço e gesso na fabricação das placas, foi realizado regra de três simples. Os cálculos foram feitos usando 777,78 g de gesso e 120,82g de bagaço, ambos equivalem a 100%, pois dividimos a placa de 60x60cm que leva 7 kg de gesso em 9 partes, ficando cada placa com 20x20cm como mostra a Figura 10.

2.2.2. PREPARAÇÃO DAS PLACAS

Como visto anteriormente, o material em estudo é uma placa de forro, constituída de gesso e bagaço de cana. Para possibilitar uma melhor avaliação das propriedades físicas e mecânicas das placas, foram utilizadas várias proporções de cada material com o objetivo de manter as mesmas características com a tradicional de mercado e manter a facilidade no processo de produção das placas.

O Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central, utilizado neste trabalho é mostrado na tabela 1.

Um planejamento fatorial é utilizado quando mais de dois fatores são determinados para um experimento, variando e combinando todos os níveis, obtendo no final uma análise de variável. Tabela 1.

Tabela 1 - Planejamento Fatorial 2^2 com ponto central

NÍVEIS (2^2)	FATORES (2^2)	
	% GESSO	% BAGAÇO
+1	70	50
0	60	40
-1	50	30

Fonte: Do autor (2019)

Todas as composições das placas estão detalhadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Composição das placas

PLACA	% GESSO	KG	% BAGAÇO	KG	ÁGUA ml
1	50	388,89 g	50	60,41 g	700
2	50	388,89 g	30	36,54 g	700
3	70	544,44 g	50	60,41 g	700
4	70	544,44 g	30	36,24 g	700
5	45,85786	356,66 g	40	48,32 g	700
6	74,14214	576,66 g	40	48,32 g	700
7	60	466,66 g	54,14214	65,41 g	700
8	60	466,66 g	25,85786	31,24 g	700
9	60	466,66 g	40	48,32 g	700
10	60	466,66 g	40	48,32 g	700
11	60	466,66 g	40	48,32 g	700

Fonte: Do autor (2019).

Para a fabricação das 11 placas de 20x20cm, foram utilizados um total de 534,81 g de bagaço, 5.133,28 g de gesso e 7,7 litros de água. As placas foram confeccionadas sobre uma mesa de vidro para manter a frente da placa lisa. Para determinação das suas dimensões, foram utilizadas réguas de alumínio, conforme pode ser observada na Figura 11. Foram adotadas para cada placa as medidas de 20x20cm. A altura das placas variou de 14 a 18 mm, pois as porcentagens de gesso e bagaço mudam em cada placa.

Figura 11 - Montagem do molde para confecção das placas

Fonte: Do autor (2019).

O gesso utilizado para a produção das placas foi o gesso Santo Antônio para fundição e o bagaço de cana-de-açúcar veio da Usina Miriri. O bagaço foi preparado para uso no experimento, no Laboratório de Operações Unitárias da UFPB. As placas foram produzidas na WR gesso, Santa Rita-PB.

O processo de fabricação das placas seguiu os seguintes passos:

- Medir 700 ml de água em um recipiente;
- Misturar o gesso e o bagaço na água;
- Despejo da mistura nas réguas sobre a mesa.

2.2.3. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA OS ENSAIOS

As amostras foram obtidas através de um processo de corte das placas, utilizando serra manual. Cada corpo de prova teve sua dimensão determinada pelas normas para cada um dos ensaios a serem realizados.

2.3. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

2.3.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

2.3.1.1. ABSORÇÃO

Os ensaios para determinação da absorção de água foram realizados no Laboratório de Operações Unitárias – CTDR, em observância aos ditames da Norma ASTM C 272 – 01.

Foi ensaiada 1 amostra de 75x75 mm para cada placa. Durante o período dos ensaios a temperatura do ambiente foi estabilizada, com auxílio de ar-condicionado, em torno de 25+/- 2° C.

Todas as 11 amostras foram pesadas numa balança analítica, WANT com precisão de 0,01 g, e expostas na atmosfera acima citada por 24 horas antes do início do teste. Após esse período, o corpo de prova foi imerso na água por um período de 12 horas em beckers.

Passado as 12 horas, as amostras são retiradas dos recipientes, enxutas e pesadas individualmente, depois voltam a serem imersas. Esse processo de imersão e pesagem foi repetido 6 vezes, tendo um total de 72 horas, onde foi observado que não estava mais acontecendo absorção de água.

O coeficiente de absorção das amostras foi calculado através da equação:

$$Ca = \frac{[(Pu - Ps)x100]}{Ps} \qquad (1)$$

Onde:

Ca = coeficiente de absorção (%);

Pu = Peso úmido (g); e

Ps = Peso seco (g).

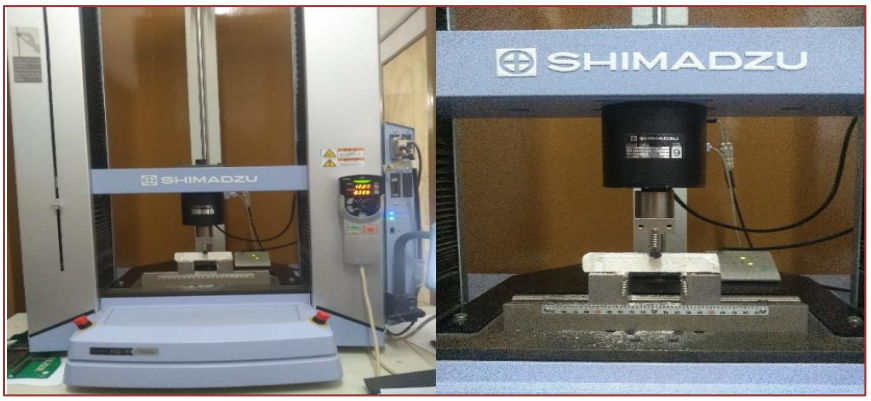
2.3.2. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

2.3.2.1. RESISTÊNCIA À FLEXÃO EM TRÊS PONTOS

Os ensaios para caracterização mecânica em flexão das placas, foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos do Departamento de Engenharia de Materiais, do Centro de Tecnologia da Universidade Federal da paraíba, observando as prescrições da Norma ASTM D 790 – 10.

Foram ensaiados 3 corpos de provas com dimensões 20x120 mm, para cada placa, utilizando-se o equipamento AUTOGRAPH AG – X (10kN) da SHIMADZU. Os ensaios de flexão em três pontos foram realizados com uma velocidade 0,5 mm/min, a distância dos roletes de 50 mm e a célula de carga com 10000 N. Todo corpo de prova foi posicionado para que a carga aplicada fosse concentrada no centro, como mostra aFigura 12.

Figura 12 – Análise de resistência a flexão em 3 pontos



Fonte: Do autor (2019).

A resistência à tração na flexão foi determinada através da equação:

$$f = \frac{F.L}{b.h^2} \qquad (2)$$

Onde:

F = carga de ruptura;

L = vão entre os apoios;

b = largura do corpo de prova;

h = altura do corpo de prova.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

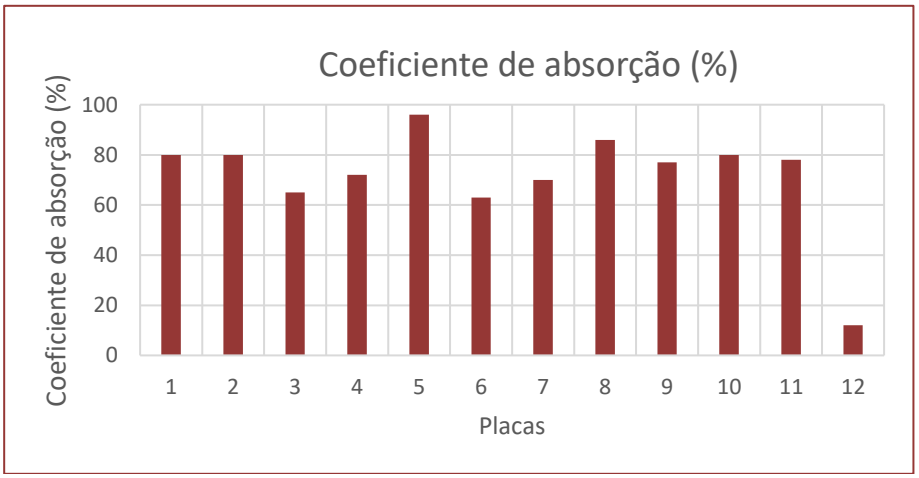
3.1. CARACTERIZAÇÃO DAS PLACAS

3.1.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

3.1.1.1. ABSORÇÃO

Nos resultados dos ensaios de absorção apresentados na Figura 13, podemos verificar uma maior absorção d'água para as 11 amostras em comparação com o gesso comercial (P12). Isso acontece devido a quantidade de fibra adicionada nas placas.

Figura 13 - Coeficiente de absorção



Fonte: Do autor (2019).

Apesar das amostras do gesso comercial (Placa 12) apresentarem uma menor absorção, nota-se, que com o mínimo aumento de peso que ganha uma placa por absorver determinada quantidade de água, causam mudanças em sua estrutura mecânica e no forro.

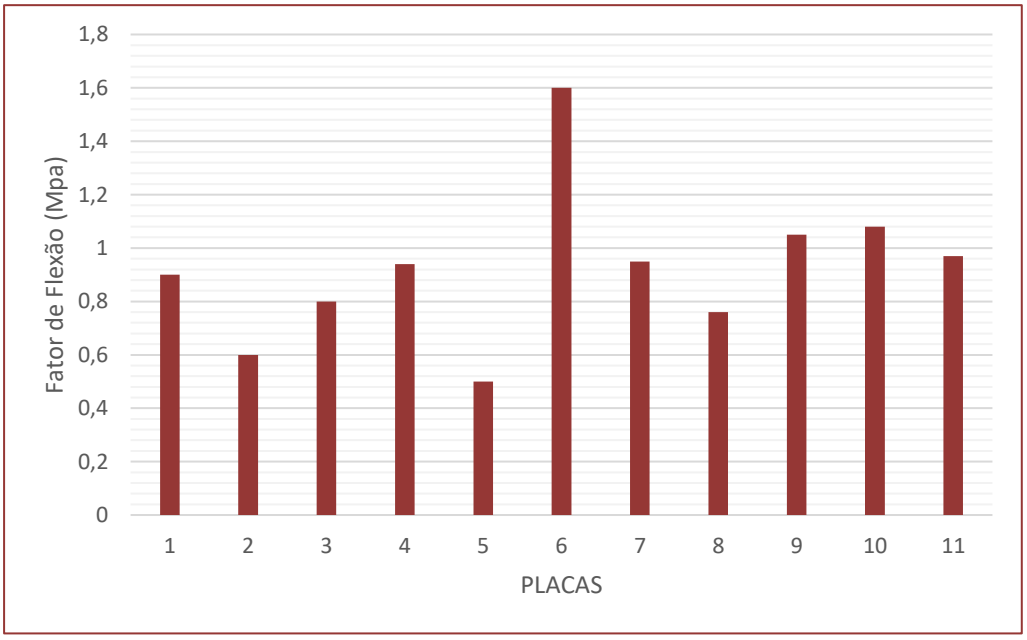
O corpo de prova com o bagaço aumentou 60 gramas em seu peso, e o corpo de prova com gesso 12 gramas.

3.1.2. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

3.1.2.1. RESISTÊNCIA À FLEXÃO EM TRÊS PONTOS

Todas as placas mostraram-se bastante consistentes, tendo em vista a grande variação de gesso, bagaço e água utilizadas na sua composição. Com a adição do bagaço de cana a tensão de ruptura à flexão das placas teve resultados compatíveis com a placa de gesso comercial, como mostra a Figura 14.

Figura 14 - Fator de Flexão



Fonte: Do autor (2019).

O fator de flexão P6 ficou dentro do estabelecido, conseguindo ficar similar do fator da placa de gesso comercial, que foi de 1,4 Mpa. A amostra ficou dentro do permitido para a Resistência Mecânica, o gesso apresenta valores de resistência à tração por flexão de 1 a 3 Mpa (GOMES, PAULA, & BESSA, 2013).Tabela 3.

Tabela 3 - Dados do cálculo de flexão

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12
R (N)	69,64	63,6	100,6	0,636	84,9	46,1	145,9	97,5	78,1	82,6	0,97	223,99
L (mm)	14	16	18	15	16	15	16	16	14	14	14	20

Fonte: Do autor (2019)

3.2. PESO DAS PLACAS

A variação dos pesos das placas ocorreu devido as proporções de cada material utilizado na fabricação. A Tabela 4 mostra cada placa e sua respectiva massa.

Tabela 4 - Peso das placas

P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11
0,482g	0,474g	0,674g	0,636g	0,448g	0,694g	0,602g	0,552g	0,568g	0,570g	0,566g

Fonte: Do autor (2019).

Após os resultados obtidos, foi confeccionado como mostra a Figura 15, a placa de forro P6 65x65cm para ser comparada com a placa 65x65cm comercial.

Placa (P6) com 74,14217% (5.184,94 g) de gesso e 40% (434,88 g) de bagaço.

Figura 15 - Produção da placa 65x65cm com gesso e bagaço

Fonte: Do autor (2019).

3.3. SUPERFÍCIES DE RESPOSTA E CURVAS DE CONTORNO

Os dados usados para gerar a superfície de resposta, em função dos fatores de %gesso e %bagaço, tendo como resposta o fator de flexão, são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados dos fatores de flexão, usado para gerar a superficie de resposta, obtido a partir dos fatores de %gesso e %bagaço

EXPERIMENTOS	% GESSO	% BAGAÇO	FATOR DE FLEXÃO
1	50	50	**0,90**
2	50	30	**0,60**
3	70	50	**0,80**
4	70	30	**0,94**
5	45,85786	40	**0,50**
6	74,14214	40	**1,60**
7	60	54,14214	**0,95**
8	60	25,85786	**0,76**
9	60	40	**1,05**
10 (C)	60	40	**1,08**
11 (C)	60	40	**0,97**

Fonte: Do autor (2019).

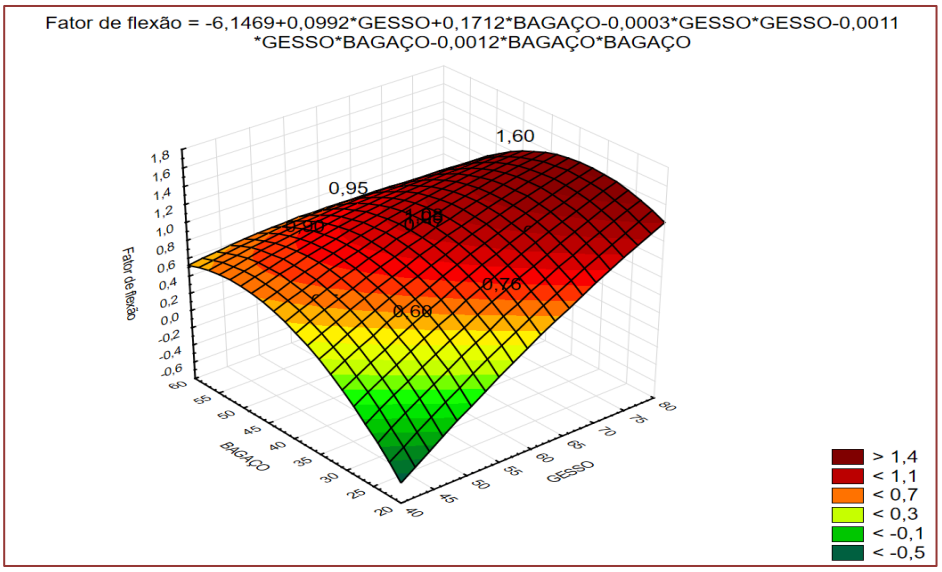
Na Figura 16 observamos a superfície de resposta dos resultados dos fatores de flexão, obtido a partir dos fatores de %gesso e %bagaço.

A superfície de resposta mostrada na Figura 16, foi ajustada através de um polinômio de 2º grau.

A equação desse polinômio nos permite encontrar os valores do Fator de flexão para quaisquer %gesso e %bagaço, dentro dos valores utilizados destes parâmetros no planejamento.

Na Figura 16, a superfície de resposta nos mostra que, uma %bagaço em torno de 40, resulta em ótimos fatores de flexão.

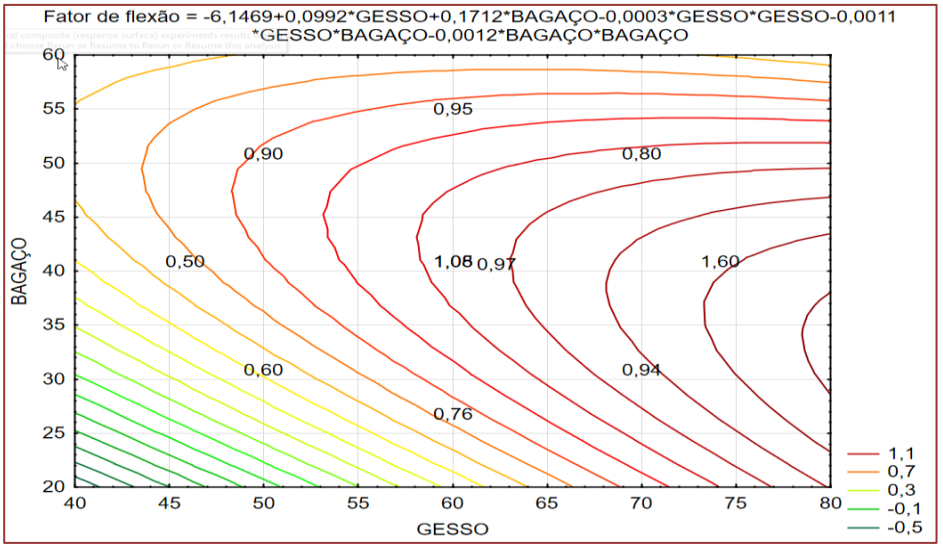
Figura 16 - Superfície de resposta dos resultados dos fatores de flexão, obtido a partir dos fatores de %gesso e %bagaço



Fonte: Do autor (2019)

Na Figura 17, as Curvas de contorno dos resultados dos fatores de flexão, obtido a partir dos fatores de %gesso e %bagaço, nos mostra mais claramente que uma %bagaço em torno de 40 e %gesso de 74,14214, resulta em ótimos fatores de flexão.

Figura 17 - Curvas de contorno dos resultados dos fatores de flexão, obtido a partir dos fatores de %gesso e %bagaço.



Fonte: Do autor (2019).

4. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como finalidade elaborar placas de gesso e bagaço de cana e analisar suas principais propriedades (física e mecânica), visando sua utilização na construção civil.

O bagaço de cana-de-açúcar foi utilizado em forma de pó, para que suas características físicas fossem similares ao gesso em pó. Com isso foi utilizada a menor granulometria no peneiramento para melhorar o processo de mistura, influenciando diretamente na pasta e na visibilidade do produto final, não deformando e mantendo a placa lisa e firme como a tradicional. A metodologia utilizada no experimento foi bastante eficiente, pois ocorreu uma homogeneidade dos materiais, formando corpos de provas sólidos.

Este trabalho serve de ponto de partida para uma série de estudos sobre a utilização de uma fibra vegetal, especificamente o bagaço de cana-de-açúcar, na mistura com o gesso e água para a produção de placas de forro. Além da produção das placas, é possível confeccionar placas 3D e blocos para paredes.

As placas estudadas apresentaram, quando ensaiadas a flexão, resistência similar à do gesso. O resultado do ensaio de flexão demonstrou que a adição do bagaço na composição das placas de forro, é viável e como mostrou a P6, um resultado maior que o gesso, ampliando a capacidade de não ser deformada rapidamente, evitando ruptura brusca.

A absorção d'água foi maior em todas as placas com adição do bagaço, porém, mesmo com o aumento do peso final de cada corpo de prova, notou-se que comparado ao gesso, ainda se tem um material mais leve tanto seco, como úmido.

Na placa 65x65cm ficou confirmado maior leveza comparada a placa de gesso comercial, possibilitando um material de melhor uso na indústria da construção civil, tendo em vista que um dos principais acidentes de trabalho são os ergonômicos, onde o trabalhador realiza o levantamento ou movimentação de cargas num ritmo constante, ocasionando dores no corpo. Essa placa mais leve, pode proporcionar uma melhor execução das atividades e uma melhor condição de trabalho. A placa acima, obteve um peso 25% menor que a placa comercial.

O bagaço de cana como sendo o maior resíduo do setor sucroalcooleiro, e o gesso como um dos maiores resíduos da construção civil, geram estudos e possibilidades de reuso em novas atividades. Atualmente o gesso já vem sendo utilizado no setor agrícola para correção de solos sódicos, tendo como principal função tornar o solo agricultável, possibilitando a recuperação das áreas canavieiras que receberam doses elevadas de vinhaça. O gesso deve ser aplicado junto com o calcário, antes da aração profunda. A placa de gesso e bagaço seria menos nociva, e a presença do bagaço diminuiria impactos ambientais no solo (DRYWALL, 2012).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Adalpho, C., de Freitas, F., & Benvindo, A. (2008). Gipsita (2ª ed.). Recife: MCT.

[2] ADALPHO, C., DE FREITAS, F., & BENVINDO, A. (2008). Gipsita (2ª ed.). Recife: MCT.

[3] Alves, M. F. (2013). Introdução aos processos biotecnológicos. João Pessoa, PB: Mídia Gráfica e Editora.

[4] ALVES, M. F. (2013). Introdução aos processos biotecnológicos. João Pessoa, PB: Mídia Gráfica e Editora.

[5] Borges, A. R. (2014). Modelagem em experimentos fatoriais replicados para melhoria de processos industriais têxteis. Rio de janeiro: PUC.

[6] BORGES, A. R. (2014). Modelagem em experimentos fatoriais replicados para melhoria de processos industriais têxteis. Rio de janeiro: PUC.

[7] Cardoso, M. d. (2006). Produção de Aguardente de Cana (2ª ed.). Lavras, MG: Editora UFLA.

[8] CARDOSO, M. d. (2006). Produção de Aguardente de Cana (2ª ed.). Lavras, MG: Editora UFLA.

[9] Cássia, J. d., Henryque, M., & do Nascimento, S. (2012). Gestão de Resíduos em uma agroindústria canavieira no vale do São Francisco: O reaproveitamento do bagaço de cana de açúcar. Universidade Federal do Vale do São Francisco. Goiânia: PET Conexões de Saberes.

[10] CÁSSIA, J. d., HENRYQUE, M., & DO NASCIMENTO, S. (2012). Gestão de Resíduos em uma agroindústria canavieira no vale do São Francisco: O reaproveitamento do bagaço de cana de açúcar. Universidade Federal do Vale do São Francisco. Goiânia: PET Conexões de Saberes.

[11] CUNHA, P. W. (2012). ESTUDO SOBRE AS POTENCIALIDADES DE COMPÓSITOS À BASE DE GESSO E FIBRAS DE COCO SECO PARA APLICAÇÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL. NATAL: TESE DE DOUTORADO - UFRN.

[12] Drywall. (2012). Resíduos de gesso na construção civil - Coleta, armazenagem e estocagem. PE: Agns Gráfica e Editora.

[13] DRYWALL. (2012). Resíduos de gesso na construção civil - Coleta, armazenagem e estocagem. PE: Agns Gráfica e Editora.

[14] Economia, I. d. (02 de fevereiro de 2009). IAC Lança a mais completa obra atualizada sobre cana-de-açúcar. Fonte: IE UFRJ: http://www.ie.ufrj.br/index.php/publicacoes/revista-economia-contemporanea/infosucro-clipping-all/cliping-anos-anteriores-062011/acucar-fevereiro-2009

[15] ECONOMIA, I. d. (02 de fevereiro de 2009). IAC Lança a mais completa obra atualizada sobre cana-de-açúcar. Fonte: IE UFRJ: http://www.ie.ufrj.br/index.php/publicacoes/revista-economia-contemporanea/infosucro-clipping-all/cliping-anos-anteriores-062011/acucar-fevereiro-2009

[16] Gomes, A., Paula, A., & Bessa, J. (2013). Gesso e cal de construção. Lisboa: IST.

[17] GOMES, A., PAULA, A., & BESSA, J. (2013). Gesso e cal de construção. Lisboa: IST.

[18] Heck, M. G. (21 de 09 de 2010). Execução de forro de placas de gesso. Fonte: ESO: https://www.ufrgs.br/eso/content/?p=192

[19] HECK, M. G. (21 de 09 de 2010). Execução de forro de placas de gesso. Fonte: ESO: https://www.ufrgs.br/eso/content/?p=192

[20] Kawa, L. (01 de 06 de 2015). Resíduos da produção de cana-de-açúcar. Fonte: Notícias Agrícolas: https://www.noticiasagricolas.com.br/noticias/sucroenergetico/156845-residuos-da-producao-de-cana-de-acucar.html#.XMmL6uij_IV

[21] KAWA, L. (01 de 06 de 2015). Resíduos da produção de cana-de-açúcar. Fonte: Notícias Agrícolas: https://www.noticiasagricolas.com.br/noticias/sucroenergetico/156845-residuos-da-producao-de-cana-de-acucar.html#.XMmL6uij_IV

[22] MINITAB. (2021). O QUE SÃO EXPERIMENTOS DE SUPERFÍCIE DE RESPOSTA, EXPERIMENTOS CENTRAIS COMPOSTOS E EXPERIMENTOS BOX-BEHNKEN? Acesso em 02 de dezembro de 2021., disponível em https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/supporting-topics/response-surface-designs/response-surface-central-composite-and-box-behnken-designs/>

[23] NOVACANA. (23 de Abril de 2019). Conab apresenta levantamento final da safra 2018/19 de cana-de-açúcar. Acesso em 2019, disponível em NOVACANA: https://www.novacana.com/n/cana/safra/conab-levantamento-final-safra-2018-19-cana-de-acucar-230419

[24] Rosso, K. (02 de 02 de 2016). Utilização de gesso na Construção Civil. Fonte: Gaúcha News: http://gauchanews.com.br/artigos/utilizacao-de-gesso-na-construcao-civil/12628624

[25] ROSSO, K. (02 de 02 de 2016). Utilização de gesso na Construção Civil. Fonte: Gaúcha News: http://gauchanews.com.br/artigos/utilizacao-de-gesso-na-construcao-civil/12628624

[26] Santos, F., Borém, A., & Caldas, C. (2011). Cana-de-açúcar: bionergia, açúcar e etanol: tecnologias e perpectivas. (2ª ed.). Viçosa, MG: Os Editores.

[27] SANTOS, F., BORÉM, A., & CALDAS, C. (2011). Cana-de-açúcar: bionergia, açúcar e etanol: tecnologias e perpectivas. (2ª ed.). Viçosa, MG: Os Editores.

[28] Scaramuzzo, M. (18 de 05 de 2015). Investidores voltam a olhar usinas, agora por causa da energia do bagaço da cana. Acesso em 2019, disponível em Coopercitrus - Coperativa de produtos rurais: https://www.coopercitrus.com.br/?pag=noticias&act=detalhes&noticia=2861&categoria=

[29] Silva, W. D. (2009). A cogeração de energia elétrica a partir da biomassa inserida na matriz energética brasileira. São Carlos: EESC.

[30] SILVA, W. D. (2009). A cogeração de energia elétrica a partir da biomassa inserida na matriz energética brasileira. São Carlos: EESC.

[31] Vian, C. E. (2015). Agroindústria canavieira: estratégias competitivas e modernização (2ª ed.). Campinas, SP: Editora Átomo.

Capítulo 3

Estudo da composição de gesso para uso na construção civil utilizando carago cru e fibra de coco

Valéria Maria Araújo Silva
José Maria Almeida Neto
Geraldine Angélica Silva da Nóbrega
Diego Angelo de Araújo Gomes

Resumo: Durante a produção de sal, alguns resíduos são descartados no meio ambiente causando possíveis problemas nos solos, rios ou mares. O sulfato di-hidratado $CaSO_4.2H_2O$ conhecido como carago cru ou gipsita é um material comumente descartado na indústria salineira. Após tratamento esse material pode ser utilizado na construção civil, sob a forma de gesso ($CaSO_4.1/2H_2O$). A fim de estudar o comportamento do carago cru o presente trabalho analisou a adição da fibra de coco com o objetivo de avaliar seu comportamento no que diz respeito a tração e compressão. Foram observados os diferentes comprimentos das fibras adicionadas no material para testes de resistência seguindo as normas técnicas especifica do Gesso na construção civil, a NBR 12129 – Determinação das propriedades mecânicas [1] e NBR 13207 - Gesso para construção civil – Requisitos [2]. De acordo com os resultados obtidos é possível afirmar que a presença da fibra de coco na composição do gesso feito com carago cru apresentou resultados satisfatórios na dureza e resistência a compressão atendendo os valores de referência das normas utilizadas. Tendo como objetivo mostrar a viabilidade econômica e ambiental do gesso produzido através do carago cru.

Palavras-Chave: Fibras de coco; carago cru; gesso.

1. INTRODUÇÃO

O Rio Grande do Norte é responsável pela maior produção de sal no país e é uma das atividades que mais contribui para o PIB no Estado. No processo de produção do sal, os primeiros cristais formados são descartados nos solos, rios ou mares causando possíveis impactos ambientais. O resíduo descartado é conhecido como carago cru ou gipsita, o composto de sulfato de cálcio di-hidratado ($CaSO_4.2H_2O$). Após ser realizado uma serie de processos e ser calcinado obtém-se o gesso ($CaSO_4.0,5H_2O$) que pode ser utilizado na construção civil [3].

Para ser utilizado em construção civil, o material deverá estar de acordo com as normas técnicas de Gesso para construção civil e para apresentar uma alta resistência no material será estudada a implantação das fibras de coco que, segundo Silva et. al [4], exerce melhorias nas propriedades mecânicas, como redução de fissuras e melhoramento da resistência.

Nas últimas décadas, o conhecimento do uso de fibras naturais em compósitos de cimento, mecanismos de comportamento mecânico, comportamento isolante, etc. aumentou substancialmente. Muitas literaturas [1–3] indicaram várias vantagens no uso de fibras naturais em compósitos de cimento, entre elas as seguintes: aumento da flexão resistência, capacidade de carga pós-rachadura, maior resistência ao impacto e maior resistência à flexão [4,5]. As fibras naturais exibem muitas propriedades vantajosas como reforço para compósitos [5–12]. De longe, a melhor vantagem do uso de fibras naturais é que elas oferecem custos significativos redução e benefícios associados ao processamento [13,14], em comparação com fibras sintéticas. É por isso que eles estão recebendo muita atenção atualmente na substituição de fibras sintéticas [15]. Na verdade, fibra de coco é o nome dado à fibra que constitui o mesocarpo espesso ou casca de coco (Cocos nucifera). A fibra de coco é extraída batendo manualmente usando uma máquina extratora mecânica. É a matéria-prima mais interessante para a produção de gesso pois tem a vantagem de ser abundantemente disponível, renovável e mais barata e exibem boas propriedades mecânicas [19,20]. Pesquisa relatado em indicou que os compósitos feitos com fibras de coco e matriz de cimento Portland comum apresentou um aumento significativo na tenacidade [21].

Nesta pesquisa, os efeitos da quantidade da fibra de coco e de carago cru e propriedades mecânicas foram estudadas.

A descoberta, sem dúvida, estabelecerá um trabalho sólido para a pesquisa na utilização da carago cru e da fibra de coco oferecerá uma produção alternativa para a fabricação de gesso.

2. MATERIAIS E METODOS

2.1. REAGENTES

As amostras do carago cru utilizadas foram obtidas nas salinas do município de Mossoró (RN). Pelo processo de decantação, através da evaporação da água consequentemente aumentando a concentração do sal assim começando a cristalização do sal e formando o carago cru dentre outros resíduos, durante o processo de retirada desses resíduos, são descartados no solo [5]. Já as fibras do coco foram retiradas de coco descartado no ambiente.

2.2. PREPARAÇÃO DOS REAGENTES

2.2.1. CARAGO CRU

A primeira etapa foi à preparação do carago cru, seguindo a norma NBR 12127- Determinação das Propriedades Físicas do Pó [6]. Sendo levado ao moinho para o processo de diminuição do tamanho das partículas moinho de roletes com capacidade de 1kg durante 2 horas. Posteriormente, processado em peneiras de 10 mesh, que corresponde a 2mm. Em seguida as amostras foram levadas para o processo de calcinação na mufla. O procedimento da calcinação envolve 300g a 160º durante 210 min com taxa de aquecimento de 5º/min. Segundo Gomes [3], o processo de calcinação a esses aspectos de temperatura e tempo melhora a resistência a compressão das amostras, para chegar ao objetivo de gerar o gesso ($CaSO_4.1/2H_2O$).

2.2.2. FIBRA DE COCO

As fibras da casca do coco utilizadas possuíam comprimento de 5 cm que segundo Ali et Al [7] fez experimento com comprimentos de 2,5 cm, 5,0 cm e 7,5 cm e 5,0 cm obteve melhores resultados em sua pesquisa, e separadas por 0,5g, 0,55g e 0,6g seguindo Sevastano Junior (2000) [8] que avaliou resíduos com matrizes argamassa de cimento Portland o teor de fibra adicionado foi de 2% do volume total da mistura.

2.2.3. PREPARO DO GESSO

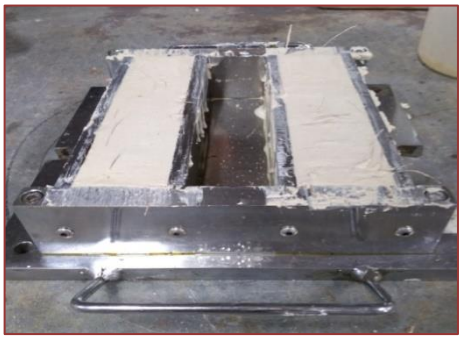
O gesso produzido através do carago cru adicionado as fibras de coco foi submetido a testes de compressão e tensão, para isso foi colocado no padrão da norma NBR12129 de 01/2017.

Figura 1. Preparação gesso, água e fibra de coco

Fonte: Autoria própria.

Após a preparação do material foram feitos 8 experimentos, seguindo os procedimentos de Teotonio et Al.[5]. Para a produção do gesso utilizou 350g de gesso, 155ml de água destilada e adicionado 0,5g, 0,55g ou 0,6g de fibra medida a 5cm. Primeiramente foi despejada água destilada num recipiente, logo depois adicionado o gesso durante 1 minuto e as fibras de coco e deixado por 2 minutos de descanso sobre a água (Figura 1), passado do tempo de espera foram misturados e colocados imediatamente nos moldes cúbicos de dimensões (16,0 x 4,0 x 4,0) cm (Figura 2) e deixado 24 horas em repouso no molde, depois retirado e foi feito os testes 7 dias depois, usado 3 amostras com 0,50g, 3 amostras 0,55 e 2 com 0,6g de fibra de coco.

Figura 2. Molde (16,0 x 4,0 x 4,0) cm



Fonte: Autoria própria.

2.3. ENSAIOS MECÂNICOS

Foram feitos teste de compressão e flexão do composto do gesso a partir do carago cru com as fibras de coco de acordo com a norma NBR 12129. Foram preparados 8 corpos de provas cúbicos (40 x 40) cm (Figura 3).

Figura 3. Gesso com fibras de coco

Fonte: Autoria própria.

2.3.1. ENSAIO FLEXÃO

O ensaio de flexão tem como objetivo determinar propriedade de deformação sob flexão. Contém um centro de articulação que aplica uma tensão no meio do material através de uma alavanca que foi submetida a um torque e está situada acima na base do equipamento (Figura 4). Quanto mais a alavanca sofrer torque, mais força será aplicada no material que é mostrado no medidor situado acima da articulação e só é parado de medir quando o material se romper. O calculo usado para determinar a resistência á flexão será de acordo com NBR 12775, na expressão é feito a multiplicação no numerador a carga (P) com a distancia entre os apoios (L) e no denominador, a multiplicação da base do corpo de prova (b) com a altura do corpo de prova (h) [9] (Equação 1).

$$RF = \frac{3*P*L}{2*b*h^2} \qquad (1)$$

Figura 4. Ensaio de Flexão

Fonte: Autoria Própria.

2.3.2. ENSAIO DE COMPRESSÃO

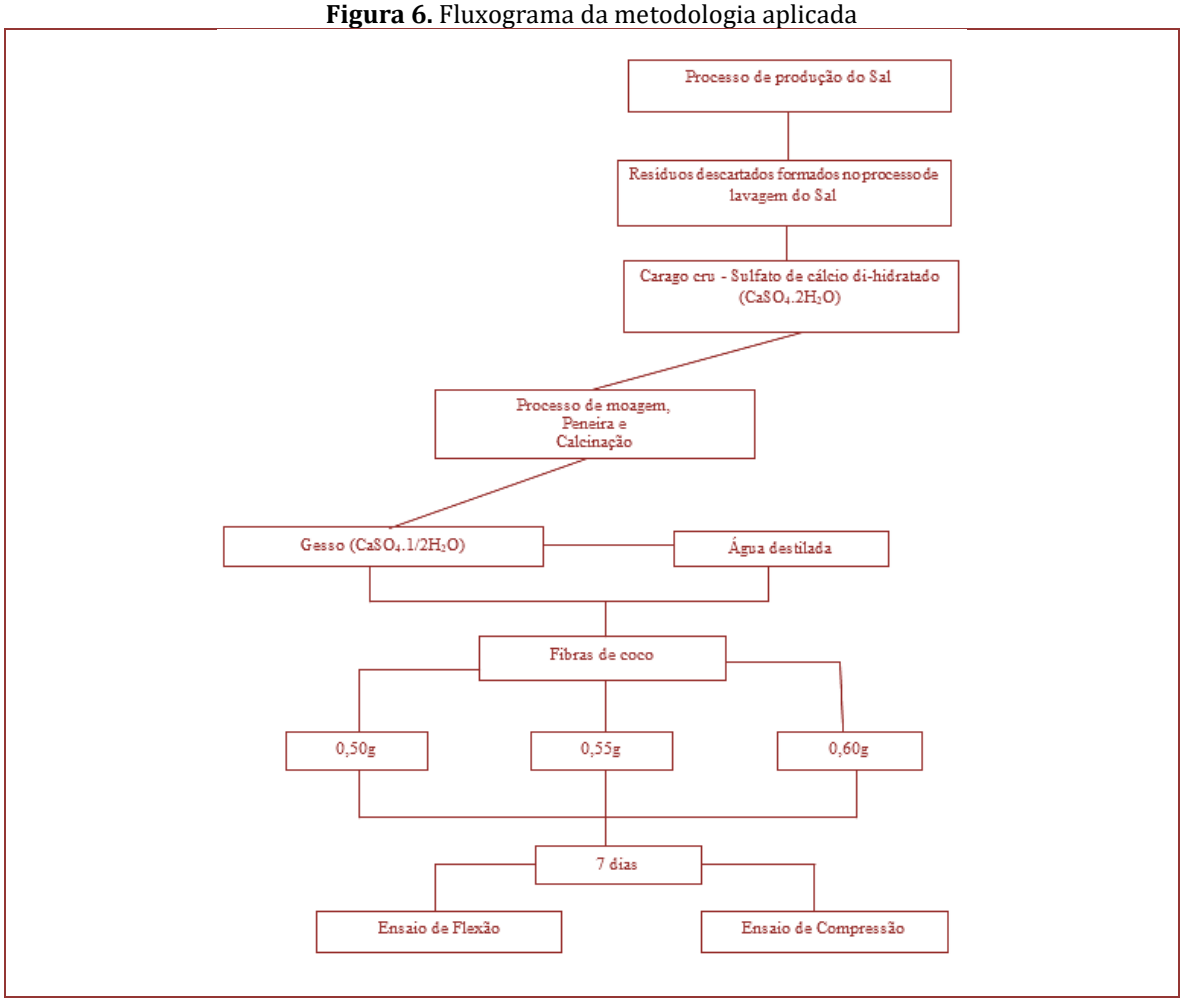
Este ensaio tem como objetivo medir a resistência do material sob compressão. A configuração desse aparelho tem como as 16 metades dos blocos serem situadas num objeto próprio de preparação para o recebimento das cargas de forças, posteriormente o material sofre uma força através de um torque aplicado a uma alavanca, com movimentos menores que 90º e cada vez que esses movimentos são feitos, maior será a força aplicada no bloco e maior será a leitura da força em um medidor situado acima do "teto" do aparelho utilizado (Figura 5). E a equação seguindo NBR 12129, é feito multiplicação do valor encontrado (t) com constantes no numerador e no denominador a multiplicação da base do corpo de prova (b) com altura do corpo do prova (h) [1] (Equação 2).

$$RC = \frac{t*1000*9,81}{b*h} \quad (2)$$

Figura 5. Ensaio de Compressão

Fonte: Autoria Própria

Figura 6. Fluxograma da metodologia aplicada



Fonte: Autoria Própria.

Desta forma temos que a metodologia aplicada neste estudo obedece o fluxograma da figura 6.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção, foram realizadas investigações para determinar as propriedades mecânicas do gesso formulado a partir do carago cru e fibra da casca do coco.

3.1. ENSAIO DE FLEXÃO

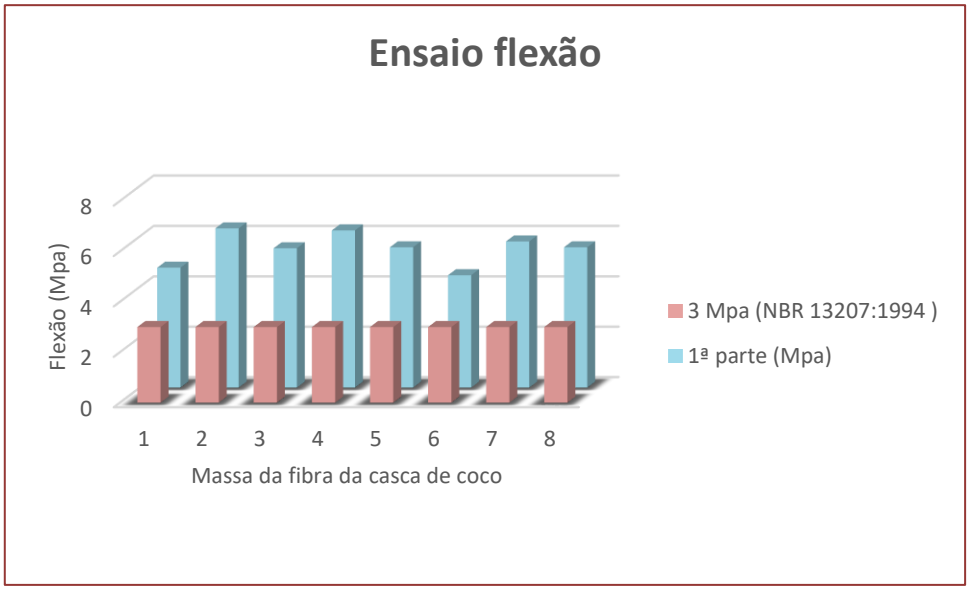
Os ensaios de compressão foram realizados em triplicata. Os resultados dos testes de flexão mostrados na tabela 1 apontam que a mistura formulada atende as especificações visto que o valor de referência da norma NBR 13207:1994 é que os resultados da resistência a flexão seja maior que 3Mpa [2].

Tabela 1. Resultados do ensaio de flexão

Massa das Fibras (g)	Massa do gesso contendo a fibra(g)	Flexão (Mpa)
0,50	414,53	4,76
0,50	409,90	6,32
0,50	357,57	5,53
0,55	425,60	6,24
0,55	424,25	5,57
0,55	364,32	4,46
0,60	367,00	5,80
0,60	359,44	5,57
0,60	363,22	5,68

Fonte: Autoria própria

Figura 7. Ensaio de flexão: pressão de flexão em função da massa da fibra da casca de coco aplicada ao carago cru



Fonte: Autoria própria

3.2. ENSAIOS DE COMPRESSÃO

Os ensaios de compressão, assim como os ensaios de flexão, também foram realizados em triplicata. O corpo de prova foi submetido a duas rupturas, assim como mostrado na tabela 2 (primeira e segunda parta). Os resultados da compressão foram separados pelas massas das fibras adicionadas ao gesso e mostrados a tensão suportada, como mostrado na figura 8.

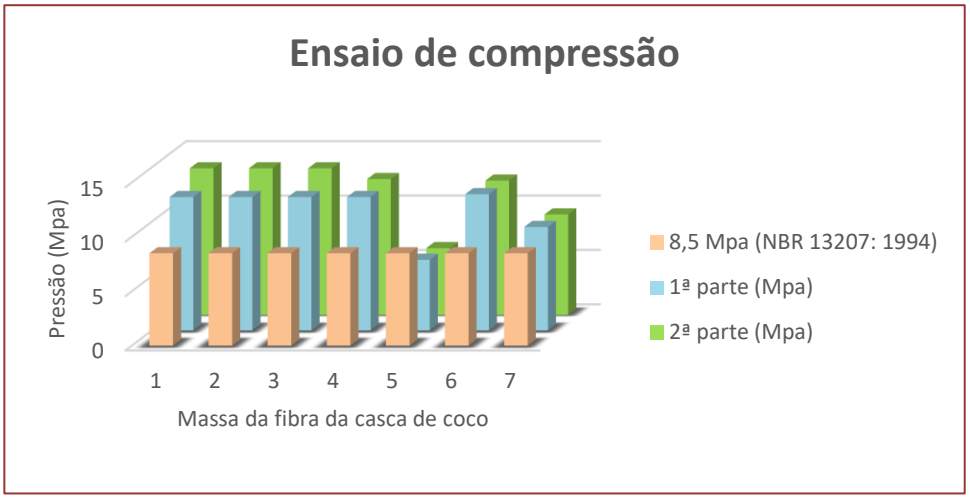
Tabela 2. Resultados da compressão

Massa das Fibras (g)	Massa do gesso contendo a fibra(g)	1ª parte (Mpa)	2ª parte (Mpa)
0,50	414,53	12,26	13,49
0,50	409,90	12,26	13,49
0,50	357,57	12,38	6,13
0,55	425,60	12,26	13,49
0,55	424,25	6,37	12,50
0,55	364,32	12,26	12,50
0,60	367,00	6,49	6,15
0,60	359,44	12,52	12,36
0,60	363,22	9,51	9,25

Fonte: Autoria propria.

Para o gesso ser utilizado na construção civil, ele deve atender as exigências da norma NBR 13207: 1994, ou seja, a compressão ser maior ou igual a 8,5Mpa [2].

Figura 8. Ensaio de compressão: pressão de ruptura em função da massa da fibra da casca de coco aplicada ao carago cru



Fonte: Autoria própria.

As propriedades mecânicas do gesso formado pelo carago cru e da fibra da casca de coco dependem da ligação entre a fibra natural e carago que pode ser químico, físico ou uma combinação dos dois. As ligações químicas tratadas com essa interação podem ser ligações de hidrogênio e / ou pontes de hidróxido. As ligações de hidrogênio podem se formar entre fibras ou entre fibras e o carago cru. Fisicamente, a ligação pode ocorrer durante a hidratação do carago quando os cristais se formam e intertravamento um com o outro. Um processo de três etapas combina interação química e física. Diz-se que a primeira etapa ser químico correspondente ao fibrocimento de madeira precoce reações de hidratação. O segundo estágio é químico e físico quando o cimento começa a cristalizar e formar um matriz ao redor da fibra, e o estágio final é físico o que poderia continuar por muitos anos. Assim, no gesso provavelmente os materiais estão ligados entre si por vários complexos mecanismos físicos e químicos. O processo de intertravamento mecânico é provavelmente um mecanismo importante que contribui para a resistência fibra [10].

4. CONCLUSÃO

Como mencionado anteriormente, o foco deste artigo foi obter as propriedades mecânicas como compressão e flexão de um gesso produzido com carago cru e fibra da casca do coco, determinando a melhor formulação do gesso verificando a obediência de acordo com as normas. O gesso formulado tendo a adição da massa da fibra da casca do coco de 0,5, 055 e 0,60 gramas apresentou para ambos os ensaios a especificação dos valores da norma NBR 13207: 1994, isso reforça a importância do uso desses resíduos naturais descartáveis, poupando os recursos naturais para gerações futuras e também evitando impactos ambientais do sulfato de cálcio di-hitradato no meio ambiente.

Portanto, o gesso preparado com a fibra da casca de coco e o carago cru poderia ser usado como material na indústria da construção civil de maneira a utilizar o sub produto da indústria salineira visto que os ensaios mostraram resultados favorável a sua aplicação de acordo com as normas.

REFERENCIAS

[1] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12129: gesso para construção: determinação das propriedades mecânicas. Rio de Janeiro, 2017. 6 p.

[2] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13207: Gesso para construção civil - Requisitos. Rio de Janeiro, 1994. 2 p.

[3] GOMES, MAYARA FELICIANO. Otimização do tempo e temperatura no processamento da gipsita oriunda dos cristalizadores da produção de sal para obter gesso de uso na construção civil. Dissertação de Mestrado, UFRN, Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais. Natal, 2012.

[4] SILVA, E. et. al., Análise técnica para o reaproveitamento da fibra de coco na Construção Civil. Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais, Guarapuava, V.11, p. 669 – 683, 2015.

[5] TEOTONIO, Antonia Thais Silva Cruz; GUSTARF, Changleysom Fernandes Liberato; MEDEIROS, Taylane de. Obtenção de gesso a partir de resíduo da indústria salineira. Dissertação de Trabalho de Conclusão de Curso, IFRN. Mossoró, 2019.

[6] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12127: Determinação das Propriedades Físicas do Pó. Rio de Janeiro, 2017. 6 p.

[7] ALI, M. et. al., Mechanical and dynamic properties of coconut fibre reinforced concrete. Construction and Building Materials, V.30, p.814-825, 2012.

[8] JUNIOR, Savastano H. Materiais à base de cimento reforçados com fibra vegetal: reciclagem de resíduos para a construção de baixo custo. Tese de livre-docencia, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2000.

[9] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12775: Placas lisas de gesso para forro - Determinação das dimensões e propriedades físicas - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1992. 3 p.

[10] Pehanich JL, Blankenhorn PR, Silsbee MR. Wood fiber surface treatment level effects on selected mechanical properties of wood fiber–cement composites. Cement Concrete Res 2004;34:59–65.

Capítulo 4

Qualidade da água subterrânea em uma área urbana deficitária em rede de coleta de esgoto

Oldair Donizeti Leite
Anete Dutra Meira Vieira
Jorge Luís Oliveira Santos
Luci Emi Ogava
Luiz Fernando Souza Almeida
Wilson Rogerio Boscolo

Resumo: A qualidade das águas subterrâneas é um aspecto importante na avaliação dos impactos ambientais que são causados pela urbanização e uso do solo em regiões com intensa ocupação humana. Diante desse contexto, no presente trabalho são apresentados dados da variação espaço-temporal da qualidade da água subterrânea na zona urbana da cidade de Barreiras, oeste do estado da Bahia. Durante o período da realização deste estudo, cerca de 90 % dos domicílios da cidade não eram assistidos pela rede de coleta de esgoto. Foram coletadas amostras de água de 21 poços em 4 campanhas de amostragens que ocorreram a cada dois meses e compreenderam os períodos de estiagem e de chuvas. Os parâmetros de qualidade da água considerados nesse estudo foram: pH, condutividade elétrica, turbidez, sódio, potássio, dureza total, cálcio, magnésio, alcalinidade total, compostos nitrogenados (amônio, nitrito e nitrato), cloreto, sulfato, fósforo total, espécies metálicas (cádmio, chumbo, cobre, cromo) e presença/ausência de coliformes totais e *Escherichia coli*. Os resultados encontrados mostraram que 4 dos 21 poços analisados apresentam concentrações de nitrato acima do valor máximo de 10 mg L^{-1} $N\text{-}NO_3$ que é estabelecido na resolução nº 396/2008 do CONAMA e na Portaria de Consolidação n° 5 do Ministério da Saúde. As maiores concentrações médias deste contaminante foram observadas nas zonas de ocupação mais antiga da cidade (58 - 161 mg L^{-1} ≅. 13 - 36 mg L^{-1} $N\text{-}NO_3^-$), demonstrando uma correlação entre o aporte dessa espécie química e o processo de urbanização. Os resultados também demonstraram que as águas subterrâneas da área urbana de Barreiras apresentaram restrições para o consumo humano, principalmente aquelas de captações na zona de ocupação urbana mais antiga.

Palavras-chave: águas subterrâneas; fossas; nitrato; coliformes totais; *Escherichia coli*, impacto urbano.

1. INTRODUÇÃO

Os aquíferos são compartimentos ambientais de fundamental importância, pois a maior parte da água doce líquida do planeta é armazenada nessas formações geológicas e não em lagos e rios. Além disso, os aquíferos são mantenedores do fluxo de base dos rios na ausência de chuva. Esse reservatório desempenha um papel socioeconômico relevante para população urbana do mundo, principalmente, porque em muitas cidades a água subterrânea é a única fonte de abastecimento público. Nas regiões áridas e semi-aridas, quando as águas subterrâneas não são fontes exclusivas de água, são utilizadas em complementação as águas superficiais (WAKODE et al, 2018).

O processo de urbanização desordenado e sem planejamento altera de várias maneiras a qualidade e a quantidade de água dos sistemas aquíferos locais. O crescimento das áreas urbanas tem dois efeitos básicos sobre as águas subterrâneas: mudança na recarga natural dos aquíferos devido à impermeabilização do solo pela pavimentação e poluição das águas por fontes não pontuais e pontuais de contaminante. (WAKODE et al, 2018).

Dentre as diversas atividades antrópicas que oferecem riscos de contaminação aos aquíferos, uma das mais básicas é a expansão do uso das águas subterrâneas com a construção de poços sem os critérios técnicos adequados. Os poços que são mal construídos, mal localizados e não recebem a vedação adequada permitem que as águas de escoamento superficial e/ou rasa entrem em contato direto com a água subterrânea. Desta forma, há riscos de poluição da água pelo transporte de contaminantes de fontes como fossas, rede de esgoto, cemitérios, postos de combustíveis e depósitos de lixo.

Os sistemas de saneamento destacam-se dentre as fontes potenciais de contaminação das águas subterrâneas, especialmente devido às fossas e vazamentos nas tubulações da rede coletora de esgoto (VARNIER et al., 2010a). Vários estudos mostram o impacto dos problemas de má gestão do saneamento sobre os parâmetros de qualidade das águas subterrâneas (CAMPOS, 2004; COSTA; WAICHMAN; SANTOS, 2004; ROSA et al., 2004; NASCIMENTO FILHO; CASTRO, 2005).

Contudo, na avaliação da qualidade das águas subterrâneas é importante levar em consideração o contexto hidrogeológico, relacionando às características do aquífero e os constituintes das águas do seu domínio. O panorama normal será o caso com situações minimamente influenciadas por atividades humanas, ou mesmo isentas, e este caso fornecerá o plano de fundo da área de estudo (*background*). Os parâmetros mais frequentemente utilizados como indicadores de contaminação por esgotos são: nitrato, coliformes totais e Escherichia coli. O cloreto e o sulfato também são considerados em alguns casos, no entanto existe a ocorrência natural em certos litotipos, assim, sua utilização é menos frequente.

Na maioria dos países em desenvolvimento as ações de controle da poluição não são implantadas num ritmo semelhante ao do crescimento demográfico e da urbanização. Esta defasagem resulta em um maior risco de contaminação dos recursos hídricos. No Brasil, por exemplo, os problemas de contaminação das águas subterrâneas atingem cidades de todas as regiões do país. Nesse contexto, a caracterização das águas subterrâneas é um aspecto importante no entendimento dos efeitos da urbanização nos recursos hídricos locais. Por outro lado, a compreensão da condição dos aquíferos contribui de um modo geral para avaliação das ações de execução do plano de desenvolvimento urbano e mais particularmente das ações de saneamento nas cidades.

Assim, neste estudo são apresentados dados da qualidade das águas subterrâneas na cidade de Barreias, região oeste da Bahia, Brasil. No período em que o estudo foi conduzido, entre os anos de 2012 e 2014, menos de 10% dos domicílios na área urbana da cidade eram atendidos pela rede de coleta de esgoto (BARREIRAS, 2010). Atualmente, sabe-se que o poder público tem empreendido projetos de ampliação do sistema de coleta de esgoto na cidade de Barreiras-Ba. Apesar de muitas casas ainda não terem realizado a interligação à rede, os investimentos em coleta e tratamento de esgoto garantiram uma cobertura de aproximadamente 70% das residências do munícipio (EMBASA, 2019). Deste modo, os dados obtidos neste estudo fornecem um quadro da qualidade das águas subterrâneas em condições restritas de saneamento e pode servir de referência após a interligação das casas a rede de esgoto e avaliação dos impactos em estudos futuros.

2. METODOLOGIA

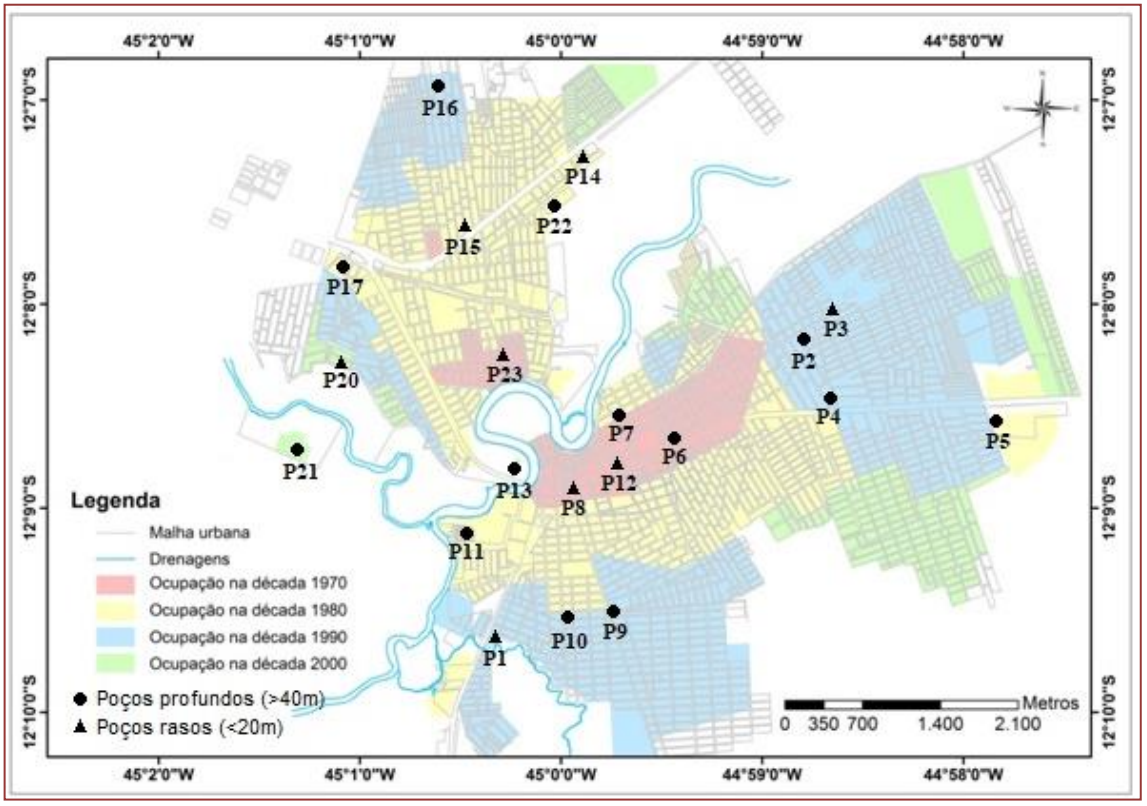
2.1. CARACTERIZAÇÃO DA ÁREA DE ESTUDO

A cidade de Barreiras localiza-se na região oeste do estado da Bahia. O clima da cidade é sub-úmido a seco com temperatura média anual de 24,3°C. Em termos de pluviosidade existem duas estações bem definidas, uma seca e outra chuvosa. O período chuvoso ocorre nos meses de outubro a abril e o seco de maio a setembro. Sendo a estação chuvosa correspondente à 94% da precipitação anual e a seca apenas à 6%. Na área urbana da cidade a precipitação média anual corresponde à 1122 mm.

Em nível regional, a área de estudo insere-se num contexto geológico caracterizado pelo Grupo Bambuí, na porção norte; pelo Grupo Urucuia, nas porções limítrofes; e por coberturas cenozóicas. O Grupo Bambuí constitui-se numa das unidades da Bacia do São Francisco, sendo que no contexto regional da área deste estudo, ocorrem as formações: São Desidério composta predominantemente por calcários cinza escuros intercalados a margas e siltitos; Serra da Mamona representada por metassiltitos, ardósias, metacalcários e metarenitos finos; e a formação Riachão das Neves, que é constituída por metarcóseos, metarenitos e lentes de metacarbonatos, (EGÍDIO SILVA, 1987 apud ROCHA, 2013).

A área selecionada neste estudo foi o perímetro urbano da cidade de Barreiras, entre as coordenadas geográficas 12º08'00" de latitude sul e 44º59'00" de longitude oeste. A seleção dos poços, para o monitoramento da água subterrânea, foi inicialmente realizada a partir dos estudos realizados Rocha (2013), que cadastrou no perímetro urbano da cidade 50 poços profundos (>40 m) e 62 poços rasos (ou freáticos) com profundidade até 20 m. Associando estas informações ao mapa de expansão da ocupação urbana entre as décadas de 1970 e 2000 foram realizadas visitas in loco, com o objetivo de selecionar os poços para o monitoramento. Assim, selecionou-se, 21 poços, sendo 8 rasos e 13 profundos. Os dados de localização destes poços, na malha urbana, são apresentados na Figura 1.

Figura 1- Expansão da ocupação urbana da sede municipal de Barreiras-BA entre as décadas de 1970 e 2000

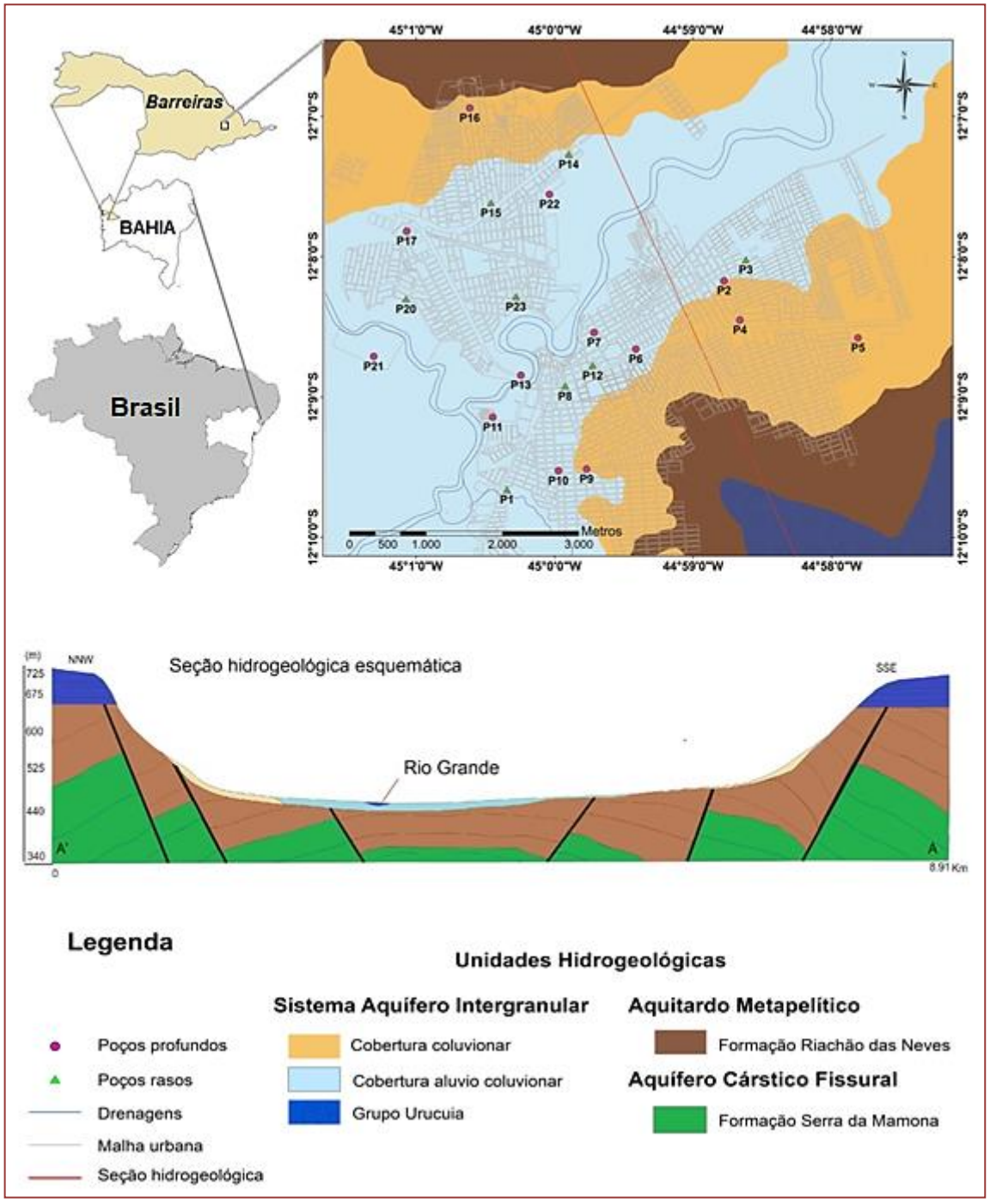


Fonte: Adaptado de Barreiras (2003)

O contexto geológico local da área de estudo envolve a ocorrência de litologias da denominada Formação Riachão das Neves que cobre 20% da área. Essa unidade geológica recobre o aquífero cárstico fissural, o mais expressivo ambiente hidrogeológico local, e é constituída por metarcóseos, metarenitos e lentes de

metacarbonatos. Os arenitos do grupo Urucuia constituem cerca de 10% da área, sendo observados no topo das serras. Por tal localização, não tem grande relevância hidrogeológica para a área de estudo. As coberturas colúvio aluvionares constituem cerca de 70% da área de estudo e representam, em parte, um sistema hidrogeológico denominado intergranular (ROCHA, 2013). Sob o aspecto hidrogeológico, a porção que abrange a cidade de Barreiras foi caracterizada por Rocha (2013) em dois grupos distintos de aquíferos: 1) domínio cárstico/fissural (não aflorante), e 2) sistema intergranular relacionado às coberturas recentes detrito lateríticas e aluvionares (Figura 2).

Figura 2 - Mapa hidrogeológico da área urbana de Barreiras com a localização dos poços amostrados



Fonte: adaptada de Rocha (2013).

O domínio cárstico fissural é caracterizado na área de estudo por uma sequência litológica de rochas carbonáticas com intercalações pelíticas referente à Formação Serra da Mamona do Grupo Bambuí. Sob o ponto de vista hidrogeológico, estas litologias são de grande importância pela natureza solúvel das unidades carbonáticas onde se formam os aquíferos cársticos. A recarga deste aquífero é feita diretamente pelas precipitações pluviométricas ou por contribuição sub vertical dos arenitos do Grupo Urucuia (BORGES, 1993 apud ROCHA, 2013).

As coberturas coluvionares são constituídas por sedimentos argilosiltosos, com presença de fragmentos de metasiltito, além de blocos quartzosos, principalmente nas porções marginais da área de estudo, onde afloram com mais frequência as rochas pelíticas da Formação Riachão das Neves, bem como onde ocorrem os arenitos do Grupo Urucuia (ROCHA, 2013). Em função de suas propriedades físicas, da baixa profundidade e a presença de blocos de arenito, esta unidade constitui uma zona de baixa potencialidade hidrogeológica, de um modo geral. Assim, não se constitui em uma zona favorável para a captação de água subterrânea, por poços rasos, no contexto da área urbana de Barreiras.

Já o domínio relacionado às coberturas elúvio, alúvio coluvionares, por outro lado, constitui um ambiente hidrogeológico favorável ao armazenamento e captação de água subterrânea. Este ocorre predominantemente na porção de menor declividade topográfica (normalmente entre as cotas 430 e 450 m), ao longo das margens dos rios até as proximidades das coberturas coluvionares, constituindo uma zona relativamente plana. No geral, são constituídos por sedimentos com frações variadas (argila, silte e areia) com presença de lentes de seixos quartzosos intercamadas com espessura variável, perfazendo camadas de centímetros a metros de espessura (ROCHA, 2013).

2.2. COLETA E PRESERVAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

A coleta das amostras de água subterrânea foi realizada em quatro campanhas de amostragens, duas no período seco (setembro de 2012 e maio de 2013) e duas no período de chuvas (dezembro 2012 e março de 2013).

Os procedimentos de coleta das amostras de água foram realizados de acordo com as orientações do "Guia Nacional de Coleta e Preservação de Amostras" para poços freáticos e profundos equipados com bomba (CETESB, 2011a). As amostras foram coletadas na saída de água da bomba instalada dentro do poço. Antes da coleta das amostras de água foi feita drenagem do poço por 5 minutos para o descarte da água retida nas tubulações.

Para as análises físico-químicas foi coletado, em cada poço, um litro de amostra de água. As amostras de água foram acondicionadas em frascos de polietileno (lavados e esterilizados em laboratório) previamente enxaguados várias vezes com a própria água a ser amostrada. As amostras para a análise bacteriológica foram acondicionadas em frascos de vidro previamente esterilizados e autoclavados. Todas as amostras foram identificadas e armazenadas em caixa de isopor com gelo e transportadas em prazo máximo de 4 horas para o Laboratório.

2.3. ANÁLISES FÍSICO QUÍMICAS DAS AMOSTRAS DE ÁGUA

Os procedimentos analíticos adotados para a determinação de cloreto, sulfato, alcalinidade total, dureza total, compostos nitrogenados (amônio, nitrito e nitrato), fósforo total e metais (Ca, Cd, Cu, Mg, Na, Pb e Cr) seguiram os protocolos estabelecidos pela *American Public Health Association* e estão referenciados na Tabela 1.

Tabela 4 - Metodologias empregadas nas análises físico-químicas das amostras de água dos poços

Parâmetros	Métodos	Referências APHA (2005)
Alcalinidade total	Titulométrico	2320 B
Dureza total	Titulométrico	2340 C
Condutividade	Condutométrico	2510 A
Cloreto	Titulométrico (Mohr)	4500-Cl^- B
pH	Potenciométrico	4500-H^+ B
Amônio-N-NH_4^+	Espectrofotométrico (Berthelot modificado)	4500-NH_4^+B
Nitrito - N-NO_2^{--}	Espectrofotométrico (Griess)	4500-NO_2^- B
Nitrato - N-NO_3^-	Espectrofotométrico Fluxo (Redução Cd e Griess)	4500-NO_3^- E
Fósforo total	Espectrofotométrico	4500-P
Sulfato - SO_4^{2-}	Turbidimétrico	4500-SO_4^- E
Metais dissolvidos	Espectometria de Absorção e Emissão atômica (EAA/EEA)	3111 B
Turbidez	Turbidimetria	2130

Os parâmetros físico-químicos foram determinados em laboratório a partir de análises em triplicata das amostras de águas. Com exceção das amostras de água destinadas à determinação da turbidez, todas as outras amostras foram submetidas à filtração com membranas esterilizadas de celulose Milipore® de 0,45 µm. Exclusivamente as amostras destinadas às determinações de metais dissolvidos, foram acidificadas com ácido nítrico até pH menor que 2 e armazenadas sob refrigeração.

As vidrarias utilizadas nas determinações de metais passaram por processo de descontaminação. Inicialmente foram lavadas com detergente neutro Extran® e enxaguadas com água desionizada. Na sequencia, foram mantidas em banho de ácido de HNO_3 10% v/v por 24 horas, novamente enxaguadas com água deionizada e secas em temperatura ambiente. As soluções de calibração foram preparadas a partir de múltiplas diluições de soluções padrão estoque de 1000 mgL^{-1} (Merck, Alemanha) dos metais analisados

Nas medidas de pH, condutividade e turbidez usou-se os equipamentos da Hanna®/ modelo pH 21, Marte®/modelo MB11 e Tecnopon/ modelo TB1000, respectivamente. Na determinação dos ânions amônio, nitrito, nitrato, sulfato e fósforo total foi empregado espectrofotômetro FEMTO, modelo 800XI. Os metais foram determinados empregando Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA) da Varian (AA 240FS) com atomização em chama e eletrotérmica por forno de grafite.

As variáveis bacteriológicas, coliformes totais e *Escherichia coli*, foram determinadas pela avaliação de presença/ausência utilizando o método rápido do substrato cromogênico enzimático Colitag® da HEXIS.

2.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS DADOS

A avaliação dos dados, bem como as suas interdependências e relações com o conjunto de amostras, foi realizada a partir da matriz de correlação de Pearson. A identificação dos parâmetros responsáveis pela maior variabilidade da qualidade da água, nos diferentes tipos de poços, foi feita empregando o método de Analise por Componentes Principais (PCA) com o *software* STATISTICA 6.0.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos das análises físico-químicas das amostras de água nas quatro campanhas foram agrupados de acordo com o período de coleta das amostras. Sendo o período seco correspondente às campanhas C1 (Setembro 2012) e C4 (Maio 2013); e o período chuvoso às campanhas C2 (Dezembro 2012) e C3 (Março 2013). Os valores médios dos parâmetros físico-químicos nas amostras de água coletadas nas campanhas do período seco e chuvoso estão apresentados nas Tabelas 2 a 3.

Tabela 5 - Parâmetros físico-químicos das amostras de águas subterrâneas coletadas em poços rasos (< 20 m) e profundos (>40 m) durante o período seco

Amostras		pH u.a	CE µS cm^{-1}	Turbidez UNT	Dureza Total	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}
Poços rasos < 20 m	**P1**	6,9±0,3	490±60	4,2±0,9	230±3	90,3±8,0	10,0±0,3	23,4±1,6	4,4±0,8
	P3	6,5±0,4	560±69	8,3±0,4	241±21	102±13	12,5±0,7	35,9±2,2	7,5±0,3
	P8	7,0±0,3	501±7	0,7±1,0	190±20	63,7±5,4	9,1±0,5	35,9±3,2	5,7±1,5
	P12	6,8±0,1	684±3	0,1±0,1	228±20	93,2±8,5	9,2±0,8	56,2±2,3	12,7±0,3
	P14	7,0±0,3	428±6	0,1±0,1	213±4	67,2±2,2	14,6±0,1	20,8±2,5	1,3±0,1
	P15	6,1±0,5	438±64	0,2±0,1	156±59	32,8±4,8	10,2±1,1	40,7±2,8	5,5±1,1
	P20	6,7±0,3	72±27	2,2±1,4	23±4	2,2±0,1	1,2±0,3	6,7±0,2	1,2±0,1
	P23	6,4±0,2	699±4	5,9±3,2	206±23	67,9±1,2	8,4±1,2	55,6±0,2	24,7±5,0
Poços profundos > 40 m	**P2**	6,6±0,5	412±27	5,3±3,1	223±13	86,2±13,0	6,9±1,2	9,2±0,1	1,6±0,5
	P4	6,5±0,5	678±24	13,8±0,1	298±42	115±33	12,7±2,2	34,5±3,2	2,7±0,4
	P5	6,7±0,3	1000±10	0,5±0,5	467±163	210±68	26,2±2,2	36,8±1,4	2,3±0,7
	P6	6,9±0,3	601±33	0,1±0,1	30149±	124±21	11,1±1,6	19,8±3,0	2,1±1,0
	P7	6,8±0,1	821±102	0,2±0,1	313±75	144±60	10,2±1,1	38,9±4,4	12,9±1,6
	P9	6,8±0,1	755±125	0,2±0,1	332±8	111±15	12,6±2,7	49,3±0,6	2,9±0,5
	P10	7,0±0,1	577±30	13,4±11,2	258±31	96,8±8,4	12,8±2,5	34,9±1,3	2,8±0,2
	P11	7,0±0,1	651±52	0,1±0,1	320±37	112±5	11,0±2,3	33,4±4,2	1,7±0,2
	P13	6,8±0,1	667±43	0,1±0,1	332±28	119±7	9,7±0,3	18,3±1,5	1,5±0,2
	P16	6,5±0,1	769±37	0,1±0,1	353±10	102±15	33,9±10,2	44,5±2,8	1,7±0,5
	P17	6,9±0,1	337±10	0,9±0,6	132±6	36,1±2,0	7,9±1,6	46,9±7,6	1,8±0,5
	P21	6,8±0,4	642±57	4,9± 3,7	318±20	131±25	7,9±1,8	22,7±3,2	1,6±0,5
	P22	6,8±0,2	275±1	12,3±11,8	69±7	18,4±2,9	4,0±0,9	44,3±4,8	3,2±1,3

*O realce identifica os valores em inconformidade com a resolução CONAMA 396/08 e/ou a Portaria de Consolidação Nº 5, de 28/09/2017 do Ministério da Saúde.

Tabela 6 - Parâmetros físico-químicos das amostras de águas subterrâneas coletadas em poços rasos (< 20 m) e profundos (>40 m) durante o período seco (continuação)

Amostras		Cl^-	CO_3^{2-} + HCO_3^-	SO_4^{2-}	P total	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+
			mg L^{-1}					
Poços rasos < 20 m	**P1**	29,4±6,5	216±1	32,5±5,0	< LQ	1,1±0,6	0,05±0,02	< LQ
	P3	48,2±8,0	241±33	29,1±2,4	< LQ	11,9±3,7	0,03±0,01	0,5±0,4
	P8	32,8±0,5	131±49	32,7±0,8	< LQ	40,6±15,4	< LQ	< LQ
	P12	55,2±6,7	151±10	39,0±1,8	< LQ	117±2	< LQ	1,7±0,7
	P14	9,9±2,3	246±16	0,8±0,3	< LQ	4,8±0,1	< LQ	< LQ
	P15	57,0±4,7	60±4	38,9±8,4	< LQ	35,4±4,3	0,14±0,02	< LQ
	P20	8,4±3,1	20±2	0,8±0,3	< LQ	4,8±3,1	< LQ	< LQ
	P23	74,9±1,1	137±30	50,3±5,2	< LQ	107±21	0,02±0,00	4,7±1,2
Poços profundos > 40 m	**P2**	4,4±0,1	252±10	2,4±0,1	< LQ	1,8±0,4	< LQ -	< LQ
	P4	69,2±10,0	295±2	13,2±3,3	< LQ	15,8±0,1	0,02±0,01	< LQ
	P5	102±7	484±18	22,7±1,1	< LQ	4,7±1,4	0,01±0,00	< LQ
	P6	42,5±2,5	297±4	19,7±0,7	< LQ	1,4±1,2	< LQ	< LQ
	P7	49,9±2,1	314±2	42,8±6,6	< LQ	128±126	< LQ	4,3±0,1
	P9	49,9±5,4	349±20	13,3±2,1	< LQ	3,2±2,6	< LQ	< LQ
	P10	19,5±0,6	310±1	22,6±0,1	< LQ	0,10±0,20	< LQ	< LQ
	P11	53,8±4,5	297±1	20,3±0,6	< LQ	3,0±0,6	< LQ	< LQ
	P13	56,2±2,3	294±8	28,4±0,4	< LQ	6,8±3,2	< LQ	< LQ
	P16	129 ±7	238±2	1,1±0,2	0,08±0,02	12,1±7,2	< LQ	< LQ
	P17	16,5±5,8	189±8	2,0±0,6	< LQ	0,20±0,20	< LQ	< LQ
	P21	59,4±0,1	293±3	13,2±1,7	< LQ	2,4±2,0	< LQ	< LQ
	P22	17,4±8,0	145±16	0,9±0,1	< LQ	1,5±0,7	< LQ	< LQ

*O realce identifica os valores em inconformidade com a resolução CONAMA 396/08 e/ou a Portaria de Consolidação Nº 5, de 28/09/2017 do Ministério da Saúde.

Tabela 7 - Parâmetros físico-químicos das amostras de águas subterrâneas coletadas em poços rasos (< 20 m) e profundos (>40 m) durante o período chuvoso

Amostras		pH	CE	Turbidez	Dureza Total	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^{+}	K^{+}
		u.a	µS cm^{-1}	UNT					
Poços rasos < 20 m	**P1**	7,9±0,1	461±44	31,6±10,9	271±4	84,6±5,9	9,6±0,8	17,3±0,5	4,7±1,3
	P3	6,7±0,2	539±13	9,7±0,1	265±27	84,5±15,4	11,8±1,7	30,8±4,7	8,5±0,7
	P8	6,9±0,1	480±60	1,2±0,9	175±16	57,5±17,3	9,6±1,3	43,9±1,9	5,5±1,8
	P12	7,1±0,1	650±80	0,2±0,2	200±42	83,5±6,1	8,9±0,4	52,6±8,7	12,7±1,7
	P14	7,4±0,4	425±76	0	189±38	68,9±6,3	13,8±1,2	17,8±0,4	1,3±0,0
	P15	6,5±0,9	429±97	0,5±0,7	185±132	26,8±5,2	12,2±3,8	47,1±14,1	6,2±0,8
	P20	6,4±0,8	67±34	1,2±0,4	62±62	2,4±0,7	2,8±2,6	5,6±2,9	1,0±0,1
	P23	7,0±0,3	710±27	7,7±3,1	196±34	69,4±1,2	11,3±5,2	57,7±12,3	17,3±1,7
Poços profundos > 40 m	**P2**	7,1±0,1	383±25	46,7±65,0	221±24	75,1±10,8	5,5±0,2	8,2±0,8	1,8±0,5
	P4	7,1±0,2	521±55	23,6±2,3	188±17	96,7±11,3	7,1±2,2	46,4±6,2	5,2±1,2
	P5	7,0±0,2	1060±77	10,4±1,4	460±136	203±61	43,2±5,5	42,9±6,9	2,9±0,9
	P6	7,2±0,2	568±34	3,0±4,2	339±1	136±7	10,4±1,7	15,4±3,0	1,6±0,1
	P7	7,4±0,1	742±45	1,1±0,5	345±13	133±42	10,9±3,8	35,8±6,1	12,4±1,6
	P9	7,1±0,6	772±8	7,0±6,6	315±47	139±22	16,4±2,4	40,6±2,8	3,8±1,7
	P10	7,4±0,2	553±28	13,2±0,9	254±34	88,6±21,6	17,0±2,2	31,1±3,0	2,6±0,1
	P11	7,6±0,2	422±9	0,3±0,1	208±42	61,3±9,3	10,7±2,1	21,5±4,6	2,9±1,3
	P13	7,3±0,2	657±50	0,1±0,1	342±28	117±17	10,1±1,3	16,8±4,1	1,8±0,2
	P16	7,0±0,4	794±21	3,0±0,0	388±23	111±24	42,7±12,9	34,9±3,1	1,9±0,4
	P17	7,6±0,1	326±30	0,6±0,3	133±13	30,4±6,0	10,0±0,7	31,1±5,1	1,8±0,1
	P21	7,4±0,4	591±55	29,1±36,1	349±4	116±20	10,2±0,3	20,0±1,9	1,4±0,1
	P22	7,3±0,3	306±16	10,4±5,4	96±8	36,6±15,2	5,4±1,0	32,4±4,1	2,8±0,9

*O realce identifica os valores em inconformidade com a resolução CONAMA 396/08 e/ou a Portaria de Consolidação Nº 5, de 28/09/2017 do Ministério da Saúde.

Tabela 8 - Parâmetros físico-químicos das amostras de águas subterrâneas coletadas em poços rasos (< 20 m) e profundos (>40 m) durante o período chuvoso (continuação)

Amostras		Cl^-	CO_3^{2-} + HCO_3^-	SO_4^{2-}	P total	NO_3^-	NO_2^-	NH_4^+
			mg L^{-1}					
Poços rasos < 20 m	**P1**	26,1±2,7	232±10	26,5±3,8	< LQ	2,4±1,4	0,03±0,03	< LQ
	P3	44,9±3,4	235±18	28,1±2,4	< LQ	10,4±1,0	0,08±0,01	< LQ
	P8	31,0±11,2	168±4	31,2±3,2	< LQ	57,9±5,9	< LQ	< LQ
	P12	69,7±4,2	162±23	39,0±1,5	< LQ	78,6±3,2	0,17±0,23	1,9±1,5
	P14	7,8±1,5	236±4	0,5±0,7	< LQ	5,0±0,4	< LQ	< LQ
	P15	57,6±3,9	66±13	49,1±1,0	< LQ	43,7±3,7	0,24±0,18	< LQ
	P20	5,5±3,8	20±7	0,3±0,4	< LQ	3,8±3,0	0,03±0,01	< LQ
	P23	80,4±4,6	149±21	47,3±4,4	< LQ	101±2	0,02±0,01	7,6 ± 5,7
Poços profundos > 40 m	**P2**	4,3±0,6	238±21	2,1±1,5	< LQ	2,0±0,4	< LQ	< LQ
	P4	63,8±1,3	186±5	10,9±3,3	< LQ	19,2±0,7	0,03±0,01	< LQ
	P5	109,6±4,5	525±18	24,8±2,1	< LQ	8,2±0,8	< LQ	< LQ
	P6	37,2±2,4	297±7	18,7±0,7	< LQ	3,1±0,6	< LQ	< LQ
	P7	50,1±1,0	312±7	38,5±3,0	< LQ	161±87	0,01±0,01	2,5±2,1
	P9	68,2±2,8	344±30	22,1±6,2	< LQ	4,4±4,0	0,03±0,02	< LQ
	P10	18,1±3,5	310±4	23,2±0,3	< LQ	1,6±1,9	< LQ	< LQ
	P11	38,7±1,0	195±19	12,0±1,4	< LQ	2,6±2,5	< LQ	< LQ
	P13	54,8±0,6	289±1	26,3±2,2	< LQ	8,2±1,5	< LQ	< LQ
	P16	161,0±19,7	230±1	< LQ	0,08±0,02	20,2±12,7	< LQ	< LQ
	P17	18,2±3,4	184±0	0,8±0,2	< LQ	1,9±1,5	< LQ	< LQ
	P21	58,3±1,4	300±1	12,8±1,6	< LQ	5,2±0,7	0,06±0,04	< LQ
	P22	33,3±7,3	125±11	0,7±0,3	< LQ	4,2±0,3	0,01±0,01	< LQ

*O realce identifica os valores em inconformidade com a resolução CONAMA 396/08 e/ou a Portaria de Consolidação Nº 5, de 28/09/2017 do Ministério da Saúde.

De acordo com as Tabelas 2 e 3, nos poços rasos (profundidade < 20 m) observaram-se valores médios de pH entre 6,1 (Poço P15) a 7,9 (Poço P1), enquanto nos poços profundos (profundidade >40 m) foram observados valores entre 6,2 a 7,6. Os valores de pH encontrados neste trabalho foram similares aos valores de pH obtidos pela CPRM em análises hidroquímicas de poços inseridos no mesmo contexto da área de interesse deste estudo, nos anos de 1975, 1987 e 2006. (CPRM, 2013).

Os valores de pH de águas subterrâneas são indicações da constante interação entre as águas de recarga e as rochas formadoras do aquífero (AGUIAR, 1999). Assim, os valores de pH levemente alcalino obtidos neste estudo, possivelmente resultam das interações entre as águas do poço com as rochas calcárias do grupo Bambuí (CONEJO; COSTA; ZOBY, 2007). Essa afirmação pode ser corroborada na observação do aumento de pH nas amostras de água coletadas na época de chuva. Deste modo, há indícios de que a influência predominante sobre o pH dos poços decorre das condições naturais do aquífero.

A condutividade elétrica (CE) é um parâmetro que está relacionado à concentração de sólidos totais dissolvidos (STD) bem como da quantidade de íons presentes em uma solução aquosa, sendo comumente utilizada nos estudos de acompanhamento de plumas de contaminação (MELO, 1995). Entretanto, o contexto hidrogeológico deve ser considerado para uma melhor interpretação deste parâmetro.

O valor médio da CE observados em regiões cársticas do grupo Bambuí foi de 463 µS cm^{-1}, considerando variações entre 42 a 2336 µS cm^{-1} (PINTO; MARTINS NETO, 2001 apud RAMOS; PAIXÃO, 2003). Dados hidroquímicos da década de 1980, em poços com profundidade superior a 60 m, localizados na região de estudo, demonstraram valores de CE que variaram entre 425 a 687,5 µS cm^{-1} (CPRM, 2013).

Conforme pode ser visto nas Tabelas 2 e 3, para os poços rasos, os valores médios de CE variaram entre 72 a 699 µS cm^{-1} e entre 67 a 710 µS cm^{-1} nos períodos seco e chuvoso, respectivamente. Em geral, para todos os poços rasos analisados, não houve alterações nos valores de CE associadas com a sazonalidade.

Os menores valores de CE (72 a 67 µS cm^{-1}) foram observados para o poço P20, tanto no período seco quanto no período chuvoso. Esse comportamento pode estar associado à localização do poço numa área de ocupação urbana mais recente, portanto sem influencia antrópica significativa. Outro fator que provavelmente contribui para os valores observados se refere à litologia do local, ou seja, para a baixa profundidade do poço (6m), provavelmente não há contribuição de íons oriundos das rochas carbonáticas como observada nos poços profundos.

Por outro lado, os poços P12 e P23 apresentaram os maiores valores de condutividade 684 e 710 µS cm^{-1}, respectivamente. Os poços P12 e P23 estão localizados na área de ocupação mais antiga da cidade e possuem 16 e 10 metros de profundidade, respectivamente.

A CE nas amostras de água dos poços com profundidade superior a 40 m (profundos), nas diferentes campanhas, em média foi superior àquelas observadas nas amostras dos poços rasos. O maior valor médio de CE observado nos poços profundos foi o da amostra P5 que, tanto no período seco quanto no chuvoso, apresentou um valor de aproximadamente 1000 µS cm^{-1}. Os menores valores de CE para os poços profundos foram observados em P22 e P17, com valores de 275 e 326 µS cm^{-1}, respectivamente. Com relação à sazonalidade, observou-se uma evidente diminuição na CE em períodos de chuvas para os poços P4 e P11, este último apresenta um decréscimo de aproximadamente 229 µS cm^{-1}. Esta variação pode ser atribuída a uma diluição dos seus constituintes pela recarga do aquífero.

Considerando a estimativa dos sólidos totais dissolvidos (STD) como dois terços dos valores de CE aproximadamente (PEDROSA; CAETANO, 2002), observou-se que todos os valores estimados para as amostras dos poços rasos e profundos estão abaixo do valor máximo permito (VMP) de 1000 mg L^{-1}, preconizado como o padrão de aceitação para o consumo humano (BRASIL, 2017).

As águas subterrâneas em geral possuem baixos índices de sólidos em suspensão e, consequentemente, baixos valores de turbidez (< 1,0 UNT) (SANTOS, 2008). Quando um poço contém água com significativo teor de sólidos em suspensão, geralmente atribuem-se características estruturais e construtivas do poço como, por exemplo, a falta de vedação (susceptíveis a contaminação por escoamento superficial) e com filtro e/ou pré-filtro mal dimensionados. Em aquíferos cársticos e fissurais, como o da área de estudo, as aberturas das fendas podem permitir a passagem das partículas mais finas (argila, silte) aumentando assim o conteúdo de sólidos em suspensão.

Nos poços rasos P1, P3 e P23 (Tabela 1 e 2), foram observados valores de turbidez superiores ao preconizado pela legislação brasileira (VMP=5 UNT), quanto à potabilidade, em pelo uma das campanhas. Nestes poços houve um aumento da turbidez no período chuvoso, atingindo valores até 7 vezes maiores do que no período seco, como observado no poço P1. Os poços profundos P2, P4, P5, P6, P9, P10, P21 e P22

apresentaram valores superiores a 5 UNT em pelo menos uma das campanhas realizadas. As variações observadas pela sazonalidade podem estar associadas a aspectos construtivos e de proteção do poço.

A presença de sódio em águas subterrâneas, geralmente ocorre em concentrações que variam entre 0,1 e 100 mg L^{-1} (SANTOS, 2008). Os resultados obtidos neste estudo demonstraram concentrações médias de sódio que variaram entre 5,6 e 57,7 mg L^{-1} nos poços rasos e entre 8,2 e 49,3 mg L^{-1} nos poços profundos. Os valores médios encontrados para o sódio foram abaixo do VMP=200 mg L^{-1}, regulamentado no Anexo XX da Portaria de Consolidação Nº 5, de 28/09/2017 do Ministério da Saúde e na resolução CONAMA 396/2008 (BRASIL, 2008; BRASIL, 2017).

Conforme os dados apresentados na Tabela 2 e 3 observa-se que ocorreram algumas variações entre os valores das concentrações de sódio ao longo das campanhas realizas no período seco e chuvoso. Tanto nos poços rasos quanto nos profundos, é identificado um comportamento de redução da concentração do sódio no período chuvoso em relação ao seco. Esta observação sugere que houve um processo de diluição do teor de sódio na água devido às chuvas. Contudo, os poços P8, P15 e P4 foram exceções a este comportamento, pois verificou-se o aumento dos teores de sódio no período chuvoso.

O aumento dos teores de sódio nos poços P8, P15 e P4 pode estar relacionado com a contaminação do poço durante o período de chuva por fontes pontuais provenientes, por exemplo, de esgotos domésticos e/ou cemitérios (TRICK et al, 2001 apud ZYCHOWSKI, 2012; KNIGHT; DENT, 1995 apud ZYCHOWSKI, 2012). O poço P8 apresentou o maior aumento da concentração de sódio durante o período da chuva. Este comportamento pode ter relação com fato do poço P8 estar localizado na zona de ocupação mais antiga da cidade e próxima ao cemitério.

O potássio é um cátion encontrado em pequenas concentrações (< 10 mg L^{-1}) ou até mesmo ausente nas águas subterrâneas. Pois, participa intensamente de processos de troca iônica, sendo também facilmente adsorvido por minerais de argila ou mesmo demandado na nutrição vegetal (SANTOS, 2008). De um modo geral, os teores médios de potássio variaram de 1,0 a 24,7 mg L^{-1} nos poços rasos e de 1,4 a 12,9 mg L^{-1} nos poços profundos. Com exceção do P23, em todos os outros poços não foram observadas variações significativas nas concentrações de potássio entre os períodos seco e chuvoso. O poço P23 apresentou as maiores concentrações de potássio durante as campanhas e também a maior variação dessas concentrações entre o período seco e chuvoso.

Em condições naturais, a dureza é uma característica química da água proveniente da dissolução de rochas calcíneas ou outros minerais que contenham cálcio e magnésio. Não há evidências claras de que este parâmetro cause problemas sanitários. Contudo, em determinadas concentrações, pode deixar um sabor desagradável na água, podendo haver efeitos laxativos para os consumidores. Bem como, pode causar incrustações nas tubulações de água quente, caldeiras e aquecedores, devido à maior precipitação dos minerais em temperaturas elevadas (VON SPERLING, 2005). O Anexo XX da Portaria de Consolidação Nº 5, de 28/09/2017, estabelece para dureza total o limite máximo de 500 mg L^{-1} (BRASIL, 2008; BRASIL,2017).

Os valores médios de dureza total das amostras de água subterrâneas coletadas nos poços rasos variaram de 23 a 245 mg L^{-1}, enquanto nas amostras dos poços profundos variaram de 69 a 467 mg L^{-1}. De acordo com Von Sperling (2005), a água de 90% dos poços avaliados neste estudo pode ser classificada como dura (150-300 mg L^{-1} de $CaCO_3$) ou muito dura (> 300 mg L^{-1} de $CaCO_3$). Todos os poços apresentaram valores médios de dureza dentro do limite de potabilidade estabelecido na Portaria de Consolidação Nº 5, de 28/09/2017 (BRASIL, 2017).

De modo geral, observa-se que independente do período de coleta, a faixa de dureza total nos poços rasos foi inferior à faixa nas amostras de poços profundos. Este comportamento mostra-se coerente com a distinção dos ambientes hidrogeológicos: poços rasos associados ao meio intergranular e os poços profundos, ao sistema cárstico. Neste último, as águas subterrâneas estão em contato direto com as rochas carbonáticas, resultando em valores mais elevados de dureza total pelo intemperismo destas rochas.

Nos poços rasos os valores médios da concentração de cálcio variaram de 2,2 a 102,6 mg L^{-1}. Apenas o poço P3, em uma das campanhas, apresentou uma concentração superior a 100 mg L^{-1}. Em geral, as águas subterrâneas apresentam teores de cálcio que variam de 10 a 100 mg L^{-1} (SANTOS, 2008) .

Nos poços profundos verificou-se que a grande maioria das amostras apresentou concentrações médias de cálcio superiores a 100 mg L^{-1}. Em casos específicos, valores elevados de cálcio podem ser considerados indicativos de contaminação por fonte antrópica. Contudo, nos casos avaliados por este estudo, não é possível afirmar que as concentrações de cálcio estão relacionadas à contaminação antrópica. É mais provável que as concentrações observadas estejam associadas à litologia local, pois dados hidroquímicos da década de 1980 (CPRM, 2013) de poços de referências, localizados no mesmo contexto hidrogeológico deste

estudo, já demonstravam teores de cálcio entre 77,95 a 183,23 mg L^{-1}. Portanto, podemos supor que os teores de cálcio observados estão especialmente relacionados à fonte natural. Uma alta correlação (Figura 3) entre os teores de Ca^{2+} e os teores de HCO_3^-, para as amostras dos poços analisados, corrobora com a afirmação de que a influência da fonte natural (rochas carbonáticas) é predominante na concentração deste íon.

O magnésio é um elemento cujo comportamento geoquímico é muito parecido com o cálcio e, em linhas gerais, está presente juntamente com este elemento. Diferentemente do cálcio, o magnésio forma sais mais solúveis. O magnésio, depois do cálcio, é o principal responsável pela dureza das águas (SANTOS, 2008).

Os minerais mais comuns fornecedores de magnésio para as águas subterrâneas são: biotita, anfibólios e piroxênios (BEZERRA, 2018). Em região de rochas carbonáticas, o mineral dolomita é um importante fornecedor de magnésio. Estes minerais são mais estáveis diante do intemperismo químico, do que os minerais fornecedores de cálcio, por isso o teor de magnésio nas águas subterrâneas é significativamente menor do que o cálcio. Nas águas subterrâneas o magnésio ocorre em concentrações entre 1 e 40 mg L^{-1} (BEZERRA, 2018).

As concentrações médias observadas para o magnésio nos poços rasos variaram entre 1,2 a 14,6 mg L^{-1}. Na avaliação dos resultados obtidos para as águas dos poços profundos, verificou-se que apresentaram maiores concentrações de magnésio em relação aos poços rasos, com concentrações que variaram entre 24,0 e 50,0 mg L^{-1}. Nos poços amostrados na década de 1980 foram observados teores de magnésio de 9,41; 11,38 e 87,16 mg L^{-1} (CPRM, 2013). Estes dados indicam que a ocorrência do magnésio nas águas subterrâneas provavelmente é de origem natural. Assim como o cálcio, os teores de magnésio e os teores de HCO_3^- estiveram altamente correlacionados (Figura 3).

A alcalinidade total é um parâmetro sem significado sanitário para a água potável, porém em elevadas concentrações proporciona um sabor amargo à água. Este parâmetro fornece a medida da capacidade tampão da água, ou seja, de resistir às mudanças de pH (VON SPERLING, 2005).

Na maioria das amostras analisadas, a alcalinidade total foi exclusivamente devida ao bicarbonato (pH< 8,0). Não foi observada ocorrência de hidróxidos, e somente em algumas amostras observou-se a presença de carbonatos. Assim, a alcalinidade total nas amostras analisadas constituiu-se na soma dos teores de bicarbonatos e carbonatos. Por isso, as médias da alcalinidade estão apresentadas nas Tabelas 2 e 3 como teores de CO_3^{2-} + HCO_3^-, e nos demais quadros apenas como HCO_3^-.

Em geral, os poços profundos apresentaram as médias mais elevadas de alcalinidade total. As médias de alcalinidade nos poços profundos variaram de 125 a 525 mg L^{-1}, e nos poços rasos, de 20 a 246 mg L^{-1} (Tabelas 2 e 3). Provavelmente a alcalinidade total mais elevada em poços profundos esteja relacionada ao contato direto das águas com as rochas carbonatadas e as reações de intemperismo químico que ocorrem.

A maioria das amostras analisadas apresentou teor de amônio abaixo do limite de quantificação do método (LQ = 0,1 mg L^{-1}). Nos casos em que foi possível a quantificação, os teores médios de amônio observados variaram de 0,5 a 5,7 mg L^{-1}. A resolução CONAMA n°396/2008 não estabelece valores máximos permitidos para teores de amônio em águas subterrâneas (BRASIL, 2008). No entanto, os poços P7, P12 e P23 apresentaram concentrações médias de amônia (como NH_3) superiores a 1,5 mg L^{-1} que é o valor máximo permitido em água potável pela Portaria de Consolidação Nº 5, de 28/09/2017 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2017). Segundo Custódio e LLamas (1976 apud ARAÚJO, 2001), os teores de amônio acima de 0,06 mg L^{-1} são indicativos de contaminação em águas subterrâneas. O amônio está associado a esgotos domésticos, fossas, fertilizantes, resíduos domésticos e industriais, pois não se trata de um íon influenciado pela litologia do aquífero.

De um modo geral, as concentrações médias de nitrito variaram entre 0,02 e 0,24 mg L^{-1} em poços rasos, e entre 0,02 e 0,06 mg L^{-1} em poços profundos. Na maioria dos poços profundos as concentrações de nitrito ficaram abaixo do limite de quantificação do método (LQ = 0,003 mg L^{-1}). Os maiores teores de nitrito foram observados no poço P15 (raso), sendo encontrado concentrações de 0,14 e 0,24 mg L^{-1}, nos períodos seco e chuvoso, respectivamente. Contudo, todos os valores encontrados de nitrito (expresso como N) foram abaixo do VMP= 1,0 mg L^{-1}, estabelecido na resolução CONAMA 396/2008 e na Portaria de Consolidação Nº 5, de 28/09/2017, para água destinada ao consumo humano (BRASIL, 2008; BRASIL, 2017).

As maiores concentrações médias de amônio e nitrito foram observadas durante o período chuvoso, e em poços de profundidade inferior a 20 metros que se localizam em zonas de ocupação mais antigas da cidade (décadas de 1970 e 80). Deste modo, evidencia-se uma maior vulnerabilidade à contaminação deste tipo de captação (poços rasos). Pois, especialmente sob condições de ocupação urbana associada às fossas ou

vazamentos da rede coletora de esgotos ocorre a carreação dos contaminantes no período chuvoso para as águas subterrâneas.

A ocorrência de amônio, assim como de nitrito em águas subterrâneas indica uma contaminação recente. Varnier e Hirata (2002) observaram que os compostos nitrogenados como o amônio são encontrados em maior concentração próximos de sistemas sépticos, devido às condições mais redutoras. Com o afastamento dessas fontes de nitrogênio, observa-se, portanto, a diminuição no teor de amônio e aumento do nitrato.

As concentrações médias de nitrato nos poços rasos variaram entre 1,1 e 117 mg L^{-1} e nos poços profundos entre 0,1 a 161 mg L^{-1}. De um modo geral os poços rasos apresentaram maiores teores de nitrato do que os poços profundos. Um total de três poços rasos (P8, P12 e P23) e um poço profundo (P7) apresentaram concentração de nitrato (expresso como N) superior a 10 mg L^{-1} que é o VMP na resolução CONAMA 396/2008 e na Portaria de Consolidação Nº 5 de 28/09/2017 (BRASIL, 2008; BRASIL, 2017). Esses poços foram os mesmos que apresentaram um maior teor de amônia e estão localizados nas zonas de ocupação mais antiga da cidade (década de 1970 e 1980).

As concentrações médias de cloreto nos poços rasos foram na faixa de 5,5 a 80,4 mg L^{-1} e nos poços profundos de 4,3 a 161,0 mg L^{-1} (Tabelas 2 e 3). Os resultados mostraram que todas as amostras estiveram abaixo do VMP que é 250,0 mgL^{-1}, tanto na Resolução CONAMA n° 396/2008 quanto na Portaria de Consolidação Nº 5 de 28/09/2017 (BRASIL, 2008; BRASIL, 2017).

O cloreto é amplamente utilizado como "traçador", devido ao seu comportamento estável na maioria dos ambientes, sendo que em concentrações elevadas pode atuar como um "alerta" da presença de outros contaminantes mais tóxicos (KELLY et al., 2010). Estima-se que cada pessoa expele por dia cerca de 4,00 g de cloreto através da urina. Assim, em esgotos domésticos podem ser encontrados teores de cloreto que excedem a 15,00 mg L^{-1} (CETESB, 2011b). Por isso, é considerado um bom indicador de contaminação antrópica em águas subterrâneas (CAMPOS; REIS, 2002).

As águas subterrâneas, de um modo geral, apresentam concentrações de cloreto inferiores a 100 mg L^{-1}, sendo originário da lixiviação dos minerais das rochas (SANTOS, 2008). Contudo, para fazer a distinção entre o aporte natural de cloreto e a influência antrópica sobre os teores desse íon nas águas subterrâneas, seria necessário considerar a composição mineral das rochas presentes na área de estudo.

Até o momento não há registro de estudos hidrogeológicos com detalhamento suficiente para assegurar a origem natural do cloreto nas águas subterrâneas da cidade de Barreiras. Desse modo, para avaliação da influência antrópica nos teores de cloreto foi admitido como *background* os dados hidroquímicos das décadas de 1970 e 80 (CPRM, 2013). Isso porque, considerou-se que estes dados estão minimamente influenciados por atividades antropogênicas, devido à baixa urbanização da cidade na época. Estes dados foram obtidos em poços profundos (> 60 m) e mostraram que os teores de cloreto na água subterrânea variavam de 5,12 a 36,00 mg L^{-1}.

As maiores concentrações de cloreto foram observadas nos poços P5 e P16 (profundos). No período seco, as concentrações médias de cloreto em P5 e P16 foram 101,6 e 129,2 mg L^{-1}, respectivamente. Já no período chuvoso, essas concentrações foram 109,6 e 161,00 mg L^{-1}. Os teores de cloreto nesses poços foram de 2 a 5 vezes mais elevados que 36,00 mg L^{-1} (*background*). Ao avaliar as concentrações de cloreto juntamente com as concentrações médias de nitrato no poço P16, há uma forte evidencia da influência antrópica na qualidade da água desse poço. Quanto ao poço P5, no entanto, a influência antrópica não foi suficientemente justificada, devido aos baixos teores de nitrato encontrados nesse poço. Os poços P5 e P16 localizam-se em zonas de ocupação urbana das décadas de 1980 e 1990, respectivamente (Figura 2).

Os teores médios observados de sulfato nos poços rasos bem como nos profundos, considerando ambos os períodos de amostragem, estiveram em uma faixa de 0,7 a 50,3 mg L^{-1}, aproximadamente (Tabelas 2 e 3). Todas as concentrações de sulfato nas amostras de água foram menores que 250 mg L^{-1}, VMP pela Portaria de Consolidação nº 5 de 28/09/2017 e pela Resolução CONAMA n° 396/2008 (BRASIL, 2008; BRASIL, 2017).

O fósforo ocorre em águas naturais sob a forma de fosfatos. A introdução do fósforo em águas subterrâneas por ação antropogênica geralmente ocorre associada a fertilizantes, detergentes, efluentes domésticos e agrotóxicos. Quanto à origem natural, pode estar relacionada à apatita, que é o mineral de fósforo mais importante. Os teores de fósforo superiores a 1,0 mg L^{-1} são considerados indicativos de águas poluídas (SANTOS, 2008). A concentração de fósforo total na maioria dos poços amostrados apresentou-se abaixo do limite de quantificação (LQ = 0,03 mg L^{-1}). Somente o poço P16 apresentou concentrações acima do LQ em todas as campanhas realizadas.

A concentração de cádmio em água potável varia tipicamente entre 0,01 e 1,0 μg L^{-1}. Porém, devido à presença de cádmio como impureza no zinco de tubulações galvanizadas, soldas e alguns acessórios metálicos a concentração desta espécie pode aumentar (CETESB, 2013). O VMP, para água destinada ao consumo humano, fixado pela Portaria de Consolidação nº 5 de 28/09/2017 e pela Resolução CONAMA n° 396/2008 , é de 5,0 μg L^{-1} (BRASIL, 2017). Neste estudo, o cádmio foi encontrado nas amostras dos poços P13 e P23, ambas na segunda campanha, apresentando valores de 1,5 e 2,1 μg L^{-1}, respectivamente. Quanto às concentrações de cobre, cromo e chumbo, nas amostras, cabe ressaltar que tais metais tiveram concentrações menores que o Limite de Quantificação (LQ) em todos os pontos, estando virtualmente ausentes nas águas analisadas em todas as campanhas.

Os resultados da avaliação microbiológica (presença/ausência), realizados na campanha 1 (período seco) e na campanha 2 (período chuvoso), estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados de testes bacteriológicos* em águas subterrâneas da área urbana de Barreiras. C1: campanha 1 (Setembro/2012 – período seco); C2: campanha 2 (Dezembro/2012 – período chuvoso).

	Coliformes totais		*Escherichia coli*	
	C1	C2	C1	C2
Poços < 20 m	**P1**	**P1**	**P1**	**P1**
	P3	**P3**	P3	P3
	P8	P8	P8	P8
	P12	**P12**	P12	P12
	P14	**P14**	P14	P14
	P15	**P15**	P15	P15
	P20	**P20**	P20	P20
	P23	**P23**	P23	P23
Poços > 40 m	P2	**P2**	P2	**P2**
	P4	**P4**	P4	**P4**
	P5	**P5**	P5	**P5**
	P6	P6	P6	P6
	P7	P7	P7	P7
	P9	**P9**	**P9**	P9
	P10	P10	**P10**	P10
	P11	**P11**	**P11**	P11
	P13	**P13**	P13	P13
	P16	**P16**	P16	**P16**
	P17	**P17**	**P17**	P17
	P21	P21	P21	P21
	P22	**P22**	P22	**P22**

*Os poços marcados com o realce apresentaram coliformes totais e *Escherichia coli*, presentes em 100 mL de amostra.

Nas análises das amostras dos poços profundos, os resultados obtidos demonstraram a presença de coliformes totais nos poços: P9, P11, P13 e P21 para as duas campanhas. As análises das amostras dos poços P7 e P10 indicaram a presença de coliformes totais somente na campanha 1 (período seco), no caso das amostras do poço P10 também foi confirmado a presença de coliformes fecais.

Nos poços P2, P4, P5, P16 e P22, constataram-se a presença de coliformes totais e *E. coli* nas campanha 2 (período chuvoso). Neste contexto, observa-se uma influência da sazonalidade nos resultados, ou seja, uma contaminação das águas nestes poços pela influencia da infiltração, e conseguinte carreação de material fecal humano ou animal pelas águas pluviais. Apenas as amostras do poço P6, (profundo) não indicaram a presença de coliformes totais e fecais em ambas as campanhas.

A maioria das doenças de veiculação hídrica ocorre devido aos organismos patogênicos eliminados pelas fezes que atingem um corpo hídrico. Desta forma pode ocorrer a contaminação das pessoas que são abastecidas ou tenham contato com esta água. Assim, no universo dos vinte e um poços de coleta analisados, foram observadas condições higiênicas com restrição em 66,7% das amostras, na primeira campanha e 76,2% na segunda campanha, indicadas pela presença de coliformes totais. Em 23,8% das amostras da primeira campanha e 28,6% na segunda campanha existe a indicação de que as águas estão contaminadas com coliformes fecais.

Considerando as percentagens de amostras com presença de coliformes totais e *E. coli*, verificou-se um aumento no número de poços contaminados no período chuvoso (C1), tendo como referência o período seco (C2). Esta observação sugere que a contaminação das águas subterrâneas foi agravada especialmente no período das chuvas.

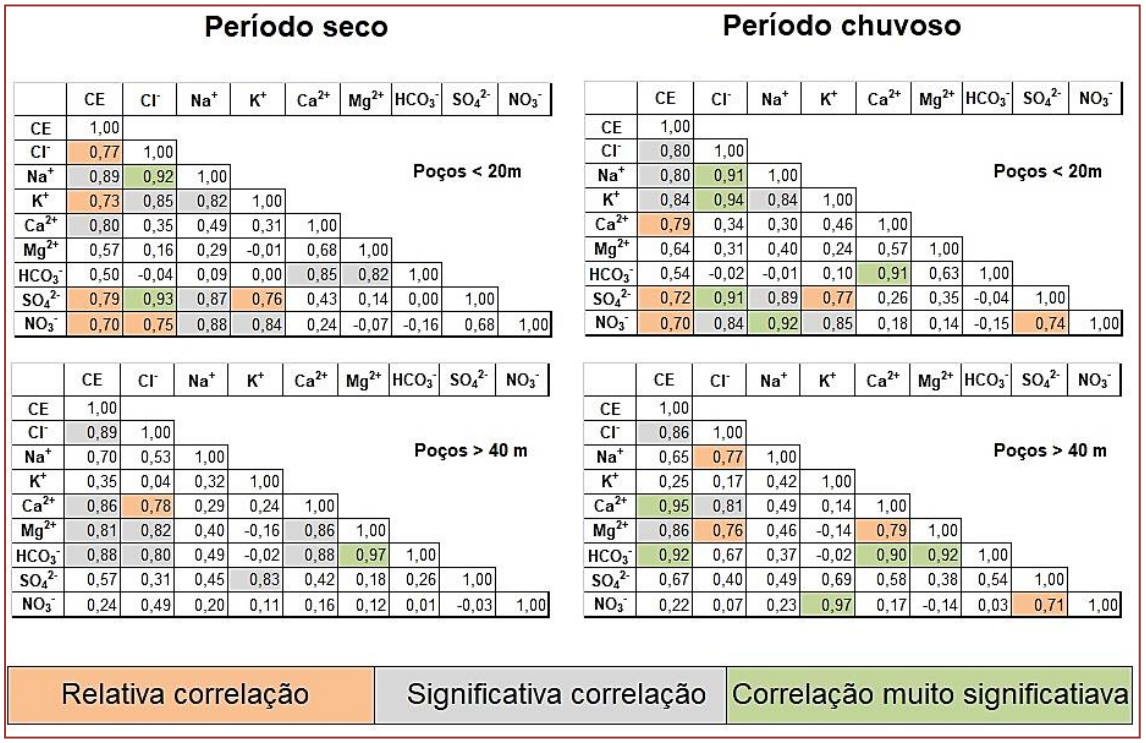
As matrizes de correlação de Pearson entre os parâmetros analisados nas amostras de água dos poços rasos (< 20 m) e profundos (> 40 m) estão apresentadas na Figura 3, correspondendo às campanhas realizadas em período seco e chuvoso. Na avaliação dos resultados obtidos, considerou-se haver relativa correlação entre os parâmetros que apresentaram valores de *r* maiores do que 0,7. As correlações iguais ou superiores a 0,8 foram consideradas significativas, e as iguais ou superiores há 0,90 como muito significativas. Os valores menores que 0,7 foram consideradas como correlações fracas.

A avaliação da correlação de Pearson foi preliminarmente realizada nas águas dos poços profundos, uma vez que nestes poços espera-se um menor impacto da contaminação de origem antrópica, pelas características inerentes. Nesses poços, as correlações entre a condutividade elétrica, os ânions (cloreto e bicarbonato) e os cátions (cálcio e magnésio), tanto no período seco quanto no chuvoso foram correlações significativas a muito significativas**.** Nos poços profundos, estas correlações indicam que os valores da CE estão relacionados aos aspectos mineralógicos do aquífero (rochas carbonatadas). Também houve correlação muito significativa entre o carbonato e os cátions magnésios e cálcios que são as espécies químicas responsáveis pela dureza da água.

Na avaliação das correlações entre as espécies químicas nos poços rasos, ocorreram variações de relativas correlações a significativa correlação entre a condutividade elétrica, os cátions (sódio, potássio e cálcio) e os ânions (cloreto, sulfato e nitrato). Esses resultados indicam uma menor influência das rochas carbonatadas nas características químicas da água e, possivelmente, uma maior influência dos efluentes das fossas sépticas que, geralmente, contém compostos nitrogenados, sódio, cloreto, potássio, sulfatos, metais pesados e espécies orgânicas sintéticas e naturais (CANTER; KNOX, 1985 apud HANCHAR, 1991; BRENDLE, 2004; WITHERS; JARVIE; STOATE, 2011).

Também foram observadas nos poços rasos correlações com $r > 0,7$ entre cloreto, sódio, potássio, sulfato, e nitrato que são constituintes comuns em efluentes domésticos. Houve, inclusive, um aumento do coeficiente de correlação entre as concentrações de cloreto e nitrato, no período chuvoso em relação ao período seco. Por se tratar de duas espécies (cloreto e nitrato) muito empregadas na avaliação do índice de contaminação de águas subterrâneas, verifica-se uma relação da lixiviação destas espécies, oriundas do saneamento *in situ*, com as alterações da qualidade das águas. Essa mesma correlação não é observada nos poços profundos.

Figura 3 - Matrizes de correlação de Pearson entre os parâmetros físico -químicos das amostras de água dos poços rasos (<20m) e poços profundos (>40m) nos períodos seco e chuvoso



Período seco — Poços < 20m

	CE	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
CE	1,00								
Cl^-	0,77	1,00							
Na^+	0,89	0,92	1,00						
K^+	0,73	0,85	0,82	1,00					
Ca^{2+}	0,80	0,35	0,49	0,31	1,00				
Mg^{2+}	0,57	0,16	0,29	-0,01	0,68	1,00			
HCO_3^-	0,50	-0,04	0,09	0,00	0,85	0,82	1,00		
SO_4^{2-}	0,79	0,93	0,87	0,76	0,43	0,14	0,00	1,00	
NO_3^-	0,70	0,75	0,88	0,84	0,24	-0,07	-0,16	0,68	1,00

Período chuvoso — Poços < 20m

	CE	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
CE	1,00								
Cl^-	0,80	1,00							
Na^+	0,80	0,91	1,00						
K^+	0,84	0,94	0,84	1,00					
Ca^{2+}	0,79	0,34	0,30	0,46	1,00				
Mg^{2+}	0,64	0,31	0,40	0,24	0,57	1,00			
HCO_3^-	0,54	-0,02	-0,01	0,10	0,91	0,63	1,00		
SO_4^{2-}	0,72	0,91	0,89	0,77	0,26	0,35	-0,04	1,00	
NO_3^-	0,70	0,84	0,92	0,85	0,18	0,14	-0,15	0,74	1,00

Período seco — Poços > 40 m

	CE	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
CE	1,00								
Cl^-	0,89	1,00							
Na^+	0,70	0,53	1,00						
K^+	0,35	0,04	0,32	1,00					
Ca^{2+}	0,86	0,78	0,29	0,24	1,00				
Mg^{2+}	0,81	0,82	0,40	-0,16	0,86	1,00			
HCO_3^-	0,88	0,80	0,49	-0,02	0,88	0,97	1,00		
SO_4^{2-}	0,57	0,31	0,45	0,83	0,42	0,18	0,26	1,00	
NO_3^-	0,24	0,49	0,20	0,11	0,16	0,12	0,01	-0,03	1,00

Período chuvoso — Poços > 40 m

	CE	Cl^-	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	NO_3^-
CE	1,00								
Cl^-	0,86	1,00							
Na^+	0,65	0,77	1,00						
K^+	0,25	0,17	0,42	1,00					
Ca^{2+}	0,95	0,81	0,49	0,14	1,00				
Mg^{2+}	0,86	0,76	0,46	-0,14	0,79	1,00			
HCO_3^-	0,92	0,67	0,37	-0,02	0,90	0,92	1,00		
SO_4^{2-}	0,67	0,40	0,49	0,69	0,58	0,38	0,54	1,00	
NO_3^-	0,22	0,07	0,23	0,97	0,17	-0,14	0,03	0,71	1,00

Na analise de PCA dos dados, os resultados do gráfico de escores (Figura 4 A) demonstram uma separação em dois grupos de águas de acordo com a profundidade dos poços: poços com profundidade < 20 m e poços com profundidade > 40 m. De acordo com a Figura 3, analisando o eixo do PC1 vê-se uma dispersão dos dados sem formação de agrupamentos. Por outro lado, analisando o eixo da PC2 verifica-se a formação de dois agrupamentos das amostras de águas. As amostras de águas oriundas de poços com profundidade inferior a 20 m estão localizadas no escore negativo de PC2, enquanto que as amostras de águas oriundas de poços com profundidade superior a 40 m estão distribuídas pelo eixo positivo de PC2.

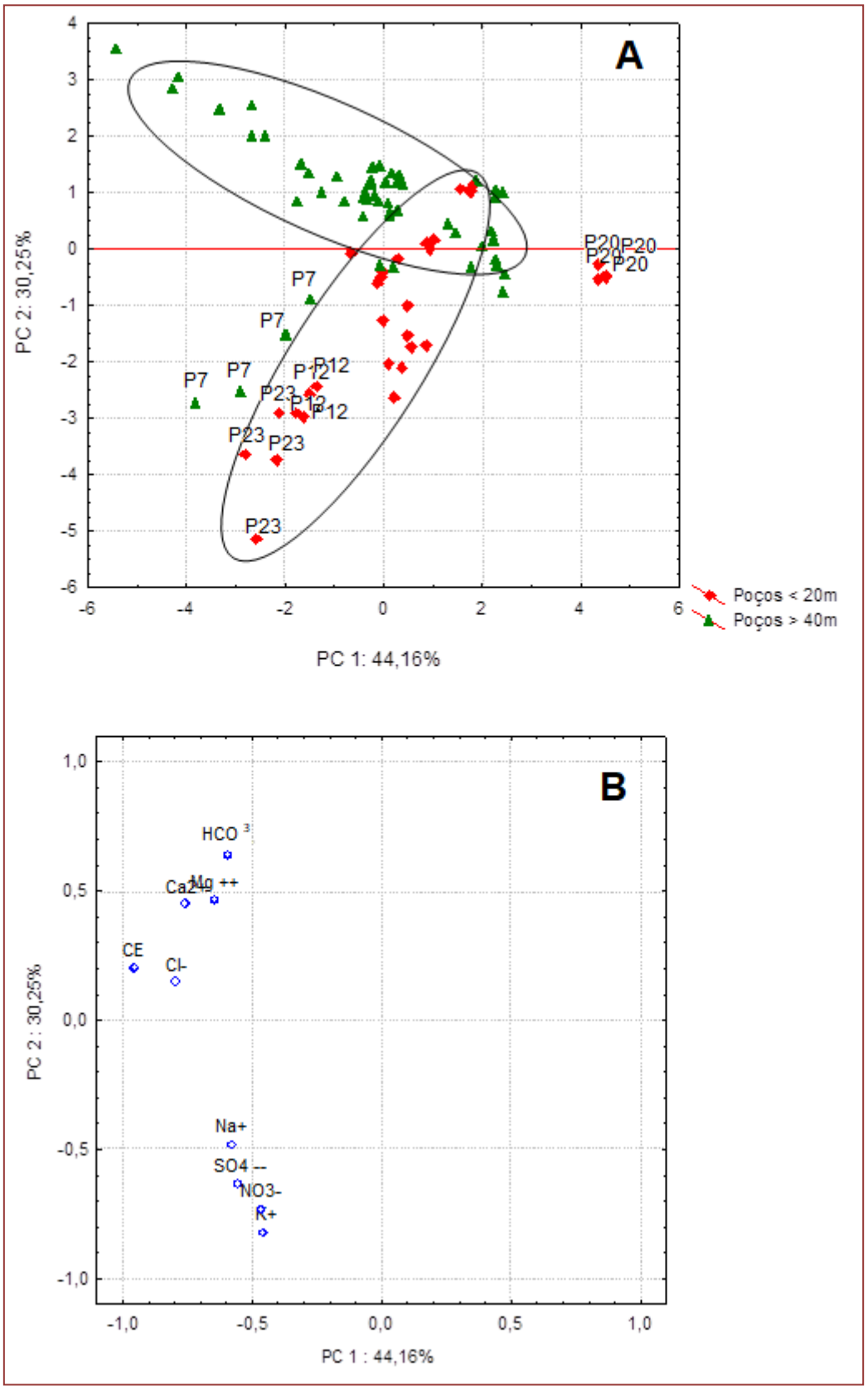
Apesar de ser observado que algumas amostras de águas de poços com profundidades menores que 20 m apresentam-se no eixo positivo de PC2 e que algumas amostras de águas de poços com profundidades superiores a 40 m apresentam-se no eixo negativo de PC2, a tendência de separação das amostras é clara. A separação das amostras observadas na Figura 4A ocorre em virtude dos pesos que cada variável assume nas PC´s.

Dessa forma, as amostras de água coletadas em poços com profundidade superior a 40 m possuem maiores concentrações de HCO_3^-, Ca^{2+} e Mg^{2+}, tendo em vista que estas variáveis são as que possuem maiores pesos positivos em PC2, como pode ser observado no gráfico de pesos (Figura 4B). Estes constituintes estão provavelmente relacionados às rochas carbonáticas do aquífero cárstico fissural presente na área de estudo.

As amostras de água coletadas em poços com profundidade inferior a 20 m possuem maiores concentrações de SO_4^{2-}, K^+ e NO_3^- porque estas variáveis são as que possuem maiores pesos negativos em PC_2. Estes íons, provavelmente, estão relacionados à atividade antrópica em particular, a carga de contaminação por fossas ou vazamento da rede coletora de esgoto. De modo geral, os poços profundos estão mais protegidos da contaminação antrópica. Entretanto, verifica-se a exceção do poço profundo P7, o qual se observa um dos maiores teores de nitrato analisados entre os poços. Observa-se que os poços P7 (profundo), P23 e P12 (rasos), além de possuírem maiores concentrações de SO_4^{2-}, K^+ e NO_3^-, estão localizados na zona urbana de ocupação mais antiga na cidade conforme localização apresentado na Figura 1 que corrobora com as observações.

O poço raso P20 (Figura 4A) se separa dos demais poços analisados, tanto no período seco quanto chuvoso, pois é o que se apresenta com o menor teor de minerais dissolvidos. Sua localização é numa área de ocupação mais recente (década de 2000, Figura 1) apresentando uma das menores concentrações de nitrato observadas entre os poços analisados.

Figura 4 (A) Gráfico de scores da PCA e (B) Gráfico de Pesos da PCA



4. CONCLUSÃO

As variações nos parâmetros avaliados estiveram mais relacionadas ao tipo de poço (raso ou profundo) e ao ambiente hidrogeológico do que às variações sazonais de precipitação pluvial (períodos seco e chuvoso). O estudo da hidroquímica das águas subterrâneas na área urbana de Barreiras em 21 poços mostrou que 4 poços apresentaram concentrações de nitrato acima do padrão de potabilidade (10 mg L^{-1} $N\text{-}NO_3^-$), em pelo menos uma das campanhas de amostragem. As maiores concentrações médias deste contaminante (até 161 mg L^{-1} ≅. 36 mg L^{-1} $N\text{-}NO_3^-$), foram observadas nas zonas de ocupação mais antiga da cidade. O que sugere a associação entre o processo de urbanização e a carga de nitrato, que provavelmente tem como origem as fossas antigas e vazamentos das tubulações coletoras de esgotos.

Os impactos sobre as águas subterrâneas, considerando os ambientes hidrogeológicos distintos da área de estudo, foram observados de modo mais intenso em poços de profundidade inferior a 20 metros cuja captação se dá no sistema aquífero intergranular. Assim, embora a maioria dos poços profundos tenham apresentado teores menores que 3 mg L^{-1} $N\text{-}NO_3^-$, o sistema aquífero cárstico pode receber o fluxo subterrâneo oriundo de áreas já contaminadas.

As águas subterrâneas da área urbana de Barreiras apresentaram características físico-químicas que puderam ser relacionadas ao impacto da urbanização sobre as mesmas, neste período de avaliação.

As informações obtidas neste estudo, poderão ser utilizadas para estimar o efeito da ampliação da malha de coleta de esgoto, realizada nos últimos 5 anos (de 10% para 70%), e sua influência sobre a qualidade das águas subterrâneas no contexto urbano de Barreiras, bem como da vulnerabilidade natural que os aquíferos cársticos, de modo geral, apresentam.

REFERÊNCIAS

[1] AGUIAR, R. B. Impactos da ocupação urbana na qualidade das águas subterrâneas na faixa costeira do município de Caucaia - Ceará. 1999. 107f. Dissertação (Mestrado em Geologia). Departamento de Geologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1999.

[2] APHA/ AWWA/WEF -AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21. ed. Washington, 2005. 2462 p.

[3] ARAÚJO, P. P. Variações sazonais dos componentes nitrogenados, em aquifero livre na zona urbana de Santa Isabel do Pará, nordeste do estado do Pará. 2001. 125f. Dissertação (Mestrado em Ciências). Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2001.

[4] BARREIRAS. Plano Diretor Urbano de Barreiras. PLANNUS. Salvador. 2003.

[5] BARREIRAS. Plano Setorial de Abastecimento de Água e Esgotamento Sanitário de Barreiras. Barreiras: Prefeitura Municipal de Barreiras 2010. 242 p

[6] BEZERRA, Antonia Diana Alves et al. Análise situacional da qualidade de água subterrânea oriunda de poços da região metropolitana de fortaleza, ceará, brasil. Acta Biomedica Brasiliensia, v. 9, n. 1, p. 94-104, 2018.

[7] BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 396, de 3 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 7 abr. 2008.

[8] _____. Ministério da Saúde. Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de Setembro de 2017. Do controle e da vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Brasília, DF, 03 out. 2017.

[9] BRENDLE, D. L. Potential effects of individual sewage disposal system density on ground-water quality in the fractured-rock aquifer inth vicinity of Bailey, Park County, Colorado, 2001-2002. U. S. Geological Survey Numbered Series, v. 2004-3009, p. 1-6, 2004.

[10] CAMPOS, J. C. V. Contaminação das águas subterrâneas na cidade de Mirante da Serra (RO). Revista Águas Subterrâneas, v. 18. Suplemento, 2004.

[11] CAMPOS, J. C. V.; REIS, M. R. Avaliação hidrigeológica da área urbana do município de Ariquemes - Rondônia. Revista Águas Subterrâneas, v. 16, Suplemento, 2002.

[12] CETESB-COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Guia Nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA: 2011a. 326 p.

[13] _____. Relatório de qualidade das águas superficiais. Apêndice C - Significado sanitário e ambiental das variáveis de qualidade. Secretaria do Meio Ambiente. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. São Paulo, p.36. 2011b.

[14] _____.Qualidade das águas subterrâneas do estado de São Paulo 2010-2012. Apêndice C - Significado sanitário e ambiental das variáveis de qualidade. Secretaria do Meio Ambiente. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. São Paulo, 2013. 242 p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-subterraneas/111-publicacoes-e-relatorios>. Acesso em: 12 ago. 2013.

[15] CONEJO, J. G. L.; COSTA, M. P.; ZOBY, J. L. G. Panorama do enquadramento dos corpos d'água no Brasil, e, Panorama da qualidade das águas subterrâneas no Brasil. ANA. Brasília, p.124. 2007.

[16] COSTA, A. M. R.; WAICHMAN, A.; SANTOS, E. E. A. Uso e qualidade da água subterrânea na cidade de Manaus. Revista Águas Subterrâneas, v. 18. Suplemento, 2004.

[17] CPRM-COMPANHIA DE PESQUISA E RECURSOS MINERAIS. Sistema de informações de águas subterrâneas - SIAGAS.. 2013. Disponível em: <http://siagasweb.cprm.gov.br/layout/ > Acesso em: 31 jul.2013.

[18] EMBASA. Disponível em: http://www.embasa.ba.gov.br/index.php/conteudo-multimidia/noticias/2226-esgotamento-sanitario-de-barreiras-e-luis-eduardo-magalhaes-garante-a-coleta-e-tratamento-de-800-milhoes-de-litros-de-esgoto. Acesso em: 20 Jan. 2019.

[19] HANCHAR, D.W. Effects of septic-tank effluent on ground-water quality in northern Williamson county and southern Davidson county Tennessee. Water –Resourses Investigations Report 91-4011. U.S. Geological Survey. Tennessee, 1991. 15 p.

[20] KELLY, W. R. et al. Using chloride and other ions to trace sewage and road salt in the Illinois Waterway. Applied Geochemistry, v. 25, p. 661-673, 2010.

[21] MELO, J. G. Avaliação dos impactos do desenvolvimento urbano nas águas subterrâneas de Natal - Zona Sul, Natal RN. 1995. Tese (Doutorado). Universidade de São Paulo

[22] NASCIMENTO FILHO, D. G.; CASTRO, D. A. Influência das fossas sépticas na contaminação do manancial subterrâneo por nitratos e os riscos para os que optam pelo autoabastecimento como alternativa dos sistemas públicos de distribuição de água. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23. Anais...Campo Grande, 2005

[23] PEDROSA, C. A.; CAETANO, F. A. Águas subterrâneas. Brasília: ANA - Agência Nacional de Águas, 2002. 85 p.

[24] RAMOS, M.L.S.; PAIXÃO, M.M.O.M. Disponibilidade hídrica de águas subterrâneas - produtividade de poços e reservas explotáveis dos principais sistemas aquíferos. Plano Diretor de Recursos Hídricos da Bacia do Rio São Francisco. Belo Horizonte. Instituto Mineiro de Gestão das Águas. IGAM. 2003. 41 p.

[25] ROCHA, M. R. Hidrogeologia da área urbana de Barreiras/BA. 2013. 89f. Monografia (Graduação em Geologia). Instituto de Ciências Ambientais e Desenvolvimento Sustentável, Universidade Federal da Bahia, Barreiras, 2013

[26] ROSA, C. C. B. et al. Qualidade microbiológica de águas de poços provenientes de áreas urbanas e rurais de Campos dos Goytacazes (RJ). Revista Águas Subterrâneas, v. 18. Suplemento, 2004

[27] SANTOS, A. C. Noções de hidroquímica. In: FEITOSA, F. A. C.;MANOEL FILHO, J., et al (Ed.). Hidrogeologia: conceitos e aplicações. Rio de Janeiro: CPRM:LABHID, 2008. p.325-357

[28] VARNIER, C.; HIRATA, R. Contaminação da água subterrânea por nitrato no parque ecológico do Tietê - São Paulo, Brasil. Revista Águas Subterrâneas, v. 16, 2002.

[29] VARNIER, C.; HIRATA, R. Contaminação da água subterrânea por nitrato no parque ecológico do Tietê - São Paulo, Brasil. Revista Águas Subterrâneas, v. 16, 2002.

[30] VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3.ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. 452 p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v.1).

[31] WAKODE, Hemant Balwant et al. Impact of urbanization on groundwater recharge and urban water balance for the city of Hyderabad, India. International Soil and Water Conservation Research, v. 6, n. 1, p. 51-62, 2018.

[32] WITHERS, P.J.A.;. JARVIE, H.P.; STOATE, C. Quantifying the impact of septic tank systems on eutrophication risk in rural headwaters. Environment International. v.37 p. 644–653, 2011.

Capítulo 5

Potencial bioativo do látex de janaúba (Himatanthus drasticus (Mart.) Plumel): Uma análise bibliográfica

Carlos Alberto de Sousa Reis
Georgiana Eurides de Carvalho Marques
Djanira Rubim dos Santos
Clenilma Marques Brandão

Resumo: Cultivadas e utilizadas por pessoas pertencentes aos povos tradicionais ou não, as plantas medicinais fazem parte da vida dos brasileiros que sempre recorrem à estas quando acometidos por doenças, problemas emocionais/psicológicos, stress ou para fortalecer a imunidade. Dentre estas espécies tem-se a janaúba, considerada uma planta com propriedades medicinais cujo látex é usado para combater infecções ou doenças mais graves. Tal efeito "milagroso" da janaúba está atrelado ao conhecimento empírico, repassado de geração em geração e perpetuado entre povos tradicionais ou pessoas que não fazem parte destes grupos identitários. Diante disso, este artigo de revisão se propôs a buscar em artigos científicos dados científicos da importância da aliança entre o conhecimento popular e o conhecimento científico sobre a planta de janaúba. Foram pesquisados artigos científicos em bases de dados e concluiu-se que já existem uma quantidade significativa de trabalhos publicados sobre o uso da janaúba como planta medicinal e seus efeitos para a cura de doenças, sendo importante mais estudos que possam valorizar o saber popular e novos fármacos baseados na espécie.

Palavras-chave: biodiversidade, janaúba, compostos bioativos, contribuição

1. INTRODUÇÃO

O Brasil possui um rico potencial em pesquisa de espécies de plantas, em decorrência da sua grande biodiversidade, com destaque para o Cerrado e Amazônia, biomas com maioresvariedades. Os estudos sobre plantas medicinais revelam a importante relação entre os conhecimentos empírico e científico, visto que, o uso e experiências com as espécies medicinaissão associadas a populações tradicionais. Assim como o Brasil, o estado do Maranhão tambémé rico em biodiversidade, principalmente por contemplar três diferentes biomas, o que contribui para uma elevada diversidade de paisagens, com um Cerrado composto por diferentes fitofisionomias desde as mais abertas até as matas fechadas, uma Amazônia com vegetação característica de árvores altas, matas de várzeas nas planícies periodicamente inundadas e matasde igapó permanentemente inundadas e, por fim, uma pequena porção do bioma Caatinga caracterizado pela presença de uma vegetação arbustiva com galhos retorcidos e com raízes profundas, e de cactos e bromélias (BATISTELLA, 2014).

Assim como possui uma ampla quantidade de espécies vegetais catalogadas, algumasseguem sem ter tido as suas propriedades medicinais comprovadas cientificamente, tendo seu uso atrelado ao senso comum. Dentre muitas espécies com tais propriedades, temos a Himatanthus drasticus (Mart.) Plumel, que pertence à família Apocynaceae. Conhecida popularmente como "janaúba", essa planta possivelmente tem potencial medicinal ainda não determinado, de acordo com o pobre material científico sobre esta espécie disponível. O seu "leite" é vendido amplamente nas feiras livres de São Luís e em determinados comércios ao arlivre, é associado a cura para diferentes enfermidades, sendo procurado por vários cidadãos em busca de tratamentos alternativos.

Dentre os compostos presentes na janaúba destacam-se os antioxidantes. São compostos que atuam inibindo e/ou diminuindo os efeitos provocados pelos radicais livres ou das espécies reativas não radicais. Suas ações podem são realizadas por diferentes mecanismosde ação: impedem a formação dos radicais livres ou espécies não radicais (sistemas deprevenção), impedem a ação dos sistemas varredores ou, ainda, favorecem o reparo e a reconstituição das estruturas biológicas lesadas (sistemas de reparo). Também, são importantesno combate aos processos oxidativos, com menores danos ao DNA e às macromoléculas, pois amenizam os danos cumulativos que podem desencadear doenças como o câncer, cardiopatiase cataratas (BARBOSA et al., 2010; SANTOS et al., 2008). O leite de janaúba é consumido *in natura* e seu uso está diretamente associado ao tratamento de doenças e infecções, principalmente gastrointestinais.

Segundo HINNEBURG et al., (2006), o consumo de frutas e vegetais está associado à menor incidência de mortalidade por diversas doenças crônicas não transmissíveis, pois promove a proteção contra as enfermidades degenerativas, como câncer, doenças cardiovasculares e cerebrovasculares, além de estar associada ao elevado teor de constituintes químicos com propriedades importantes, como antioxidantes (vitaminas C e E, carotenóides e polifenóis).

Através do presente trabalho foi possível revisar aspectos sobre a determinação dos compostos presentes na composição química do látex de janaúba, que se tornam um importantepasso para certificação de que os conhecimentos e saberes tradicionais a partir da sua veracidade científica, pois a utilização do método científico pode contemplar e não contrapor o método empírico.

2. SABERES TRADICIONAIS E PLANTAS NATIVAS

Desde os primórdios da existência humana, os seres humanos buscam o domínio de conhecimentos práticos para tornar a sua vida mais fácil, e o uso de plantas medicinais é uma prática recorrente da população em geral para curar doenças e enfermidades através doconhecimento empírico. O uso de plantas medicinais permanece até os dias atuais, porque os saberes, as práticas tradicionais e populares da fitoterapia são repassadas de geração a geração,baseado na credibilidade de não possuir efeito colateral, pelo difícil acesso aos serviços de saúde, além do baixo custo e facilidade de acesso às plantas medicinais (BEKALO et al., 2009; ARAÚJO et al., 2015).

Tal prática é ainda mais recorrente entre os povos tradicionais, pois estes povos vivemem dependência com o ambiente e tem sua dinâmica social associada em conhecimentos do senso comum, relacionando a sua vivência com as marés, os animais, o clima, os saberes transgeracional; dentre outros (DIEGUES, 1983). Estas populações possuem o sentimento de pertencimento, de identidade, a reciprocidade no uso comum e uma organização social específica baseada na memória coletiva do grupo (LITTLE, 2004).

Neste contexto, as espécies vegetais medicinais são de grande importância, especialmente para comunidades e unidades de conservação, com ênfase ao processo de desenvolvimento sustentável que

melhora as condições de vida dos povos tradicionais, pois demonstram seu grande arcabouço de conhecimentos sobre vegetais, e os processos empregados para o tratamento de doenças. Neste sentido, há necessidade de integraçãodo conhecimento científico e tradicional para consolidação destas práticas de conservação das plantas (OLIVEIRA, 2010), além do investimento em estudos etno-biológicos que reconheçam a importância dos saberes tradicionais que se perpetuam nas diferentes comunidades e culturas, e que podem contribuir com a manutenção da biodiversidade (ALBUQUERQUE, 2002).

A Amazônia apresenta uma diversidade de plantas que podem ser exploradas para fornecer compostos com alta capacidade antioxidante, especialmente compostos fenólicos. Estudos recentes mostram que a região amazônica tem um total de 33.000 espécies de plantas superiores e cerca de 10.000 são ricas em princípios ativos (PORT'S *et al.,* 2013). (LOCH et al., 2017) em uma pesquisa no território do Baixo Munim- MA, identificaram 126 espécies deplantas com potencial para fins fito terapêuticos, tanto medicinal e com uso pelas comunidadestradicionais para variadas enfermidades.

O estado do Maranhão possui uma variedade de plantas com propriedades medicinais, e dentre estas plantas destaca-se a *Himatanthus drasticus* (Mart.) Plumel, conhecida como janaúba, que pertence à família *Apocynacea.* Esta possui cerca de 14 espécies distribuídas no Maranhão, e por possuir composto químicos ativos e muito utilizados na farmacologia (de ALMEIDA et al., 2017). Seu látex é utilizado pela medicina popular para diversos tratamentosligados à saúde humana, como: malária, úlceras, gastrite, tumores e sífilis (DONABELA et al 2018).

3. JANAÚBA - *HIMATANTHUS DRASTICUS* (MART.) PLUMEL

O gênero *Himathantus* pertence à família *Apocynaceae*, que inclui cerca de 400 gênerose 4.300 espécies, distribuídos principalmente na América Latina, onde destaca-se o Brasil em diversos estados, inclusive no Maranhão (NASCIMENTO et al, 2018). O *Himathantus* é uma das plantas mais importantes devido aos compostos ativos com ação farmacológica (DEALMEIDA et al., 2017).

Na espécie *Himatanthus drasticus* (Mart.) Plumel, conhecida popularmente como janaúba no Maranhão, destaca-se uma parte da planta em particular, seu látex. O látex de *H. drasticus*é conhecido como "leite" (DE MOURA et al., 2020). O processo de extração do látex e a preparação do "leite-de-janaúba" normalmente é feito de maneira tradicional, com a sua retiradaa partir de uma incisão longitudinal de parte da casca, em que o látex escorre e é armazenado com água, depois esta solução é filtrada e colocada em um frasco de um litro para sedimentação, contendo um precipitado esbranquiçado e um sobrenadante levemente rosado (DE ALMEIDAet al., 2017).

Figura 1: Espécie *Himatanthus drasticus* (Mart.) Plumel

Fonte: Rebeca Steinbruch.

Disponível em:https://www.google.com/amp/s/www.leetdoc.com.br/janauba/amp/. (2019).

O uso deste látex é recomendado para tratamento e prevenção de doenças em seres humanos, devido sua ação anti-inflamatória e estimulante de imunidade (DE MOURA et al., 2020). Além de ação antitumoral, antifúngica, vermıfuga, antianêmica, gastrites e artrites (NASCIMENTO et al, 2018). Toda essa vasta utilização deve-se à presença de triterpenos, flavonóides, fitoesteróis e ligninas (ROCHA et al, 2020), acetato de lupeol e proteínas (SOARES et al, 2015). Porém tais conhecimentos estão atrelados a saberes tradicionais, sem comprovação científica e baseada em conhecimentos empíricos. A experimentação é uma possibilidade para verificar se a janaúba possui propriedades fitoterapêuticas e medicinais, certificando o que é pregado pelas comunidades rurais de São Luís-MA.

4. BIOATIVIDADE DA JANAÚBA (*HIMATANTHUS DRASTICUS*) E EXTRAÇÃO

Diversas plantas e alimentos fornecem compostos bioativos (CBA's), que auxiliam na redução do risco de desenvolvimento de doenças crônicas não-transmissíveis (DCNT) (GONÇALVES, 2008; OLIVEIRA; BASTOS, 2011). Na planta os compostos bioativos possuem diversas funções, como crescimento das plantas, propriedades sensoriais, germinaçãode sementes, defesa contra pragas e danos oxidativos. (LIU, 2007). Por possuírem moléculas complexas e com infinitas variações estruturais, as quais podem apresentar diversas atividadesbiológicas, que podem conduzir à descoberta de novos fármacos, constituindo-se em ferramentas importantes na pesquisa biomédica e representando claramente uma janela de oportunidade para a indústria de medicamentos, visto que entre 25-30% de todos os medicamentos disponíveis na terapêutica são derivados de produtos naturais como plantas, micro-organismos e animais (CALIXTO, 2005; VILLAS BÔAS; GADELHA, 2007; RISHTON, 2008; BRAZ FILHO, 2010).

A obtenção de substâncias bioativas a partir de plantas envolve diversas etapas.

Inicialmente faz-se a seleção da espécie e do material botânico a ser estudado. Essa seleção pode ser realizada a partir de quatro tipos básicos de abordagens: randômica, etológica,quimiotaxonômica e etnodirigida, sendo essa última abordagem a que oferece maior probabilidade na obtenção de novas substâncias bioativas (MACIEL, et al., 2002;RODRIGUES, 2005; CALIXTO, 2005).

Após a seleção da planta para o estudo, é necessária uma série de procedimentos que começam na correta identificação botânica, colheita e secagem do material vegetal, seguindo- se da partição do material vegetal em extratos, visando uma semi-purificação das substâncias através de suas polaridades. Posteriormente, os extratos semi-puros devem ser testados biologicamente e aqueles que apresentarem atividade de interesse devem ser submetidos aos procedimentos cromatográficos e espectroscópicos visando o isolamento e a elucidação estrutural dos princípios ativos que compõem os extratos. Esses princípios ativos, por sua vez, são submetidos a mais testes biológicos com a finalidade de se determinar o potencial de atividade da substância isolada (CECHINEL FILHO; Dentre os compostos bioativos, o teor decompostos fenólicos é uma ferramenta para entender seu papel na saúde humana, pois os compostos fenólicos são considerados como um dos grupos de compostos bioativos responsáveis pelos efeitos benéficos para a saúde, devido sua ação antioxidante que possui a capacidade de eliminar oxigênio reativo e sua capacidade de quelar íons metálicos (PORT'S *etal.,* 2013).

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A revisão possibilitou reconhecer um pouco mais sobre a planta de janaúba e sua importância para a aliança entre o conhecimento empírico e o conhecimento científico, para valorização dos saberes, manutenção dos conhecimentos associados e a conservação da espéciee de seus hábitats naturais. Através desta análise, a consulta a uma série de trabalhos acadêmicos servirá como base para incentivar futuros projetos acerca da espécie vegetal citada e possibilitará uma resposta científica acerca do potencial medicinal desta planta.

REFERÊNCIAS

[1] ALBUQUERQUE, U. P. Introdução à Etnobotânica. Recife: Bagaço, 2002, 87 p

[2] ALMEIDA, A. S. Qualidade, compostos bioativos e atividade antioxidante total de pedúnculos de cajuzeiros e frutos de umbuzeiros nativos do semiárido do Piauí. 2009.186 f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal Rural do Semiárido, Mossoró, 2009.

[3] AMOROZO, M. C. M. et al.A abordagem etnobotânica na pesquisa de plantas medicinais. In: DI STASI, L. C. (Org.). Plantas medicinais:Arte e Ciência, um guia de estudo interdisciplinar. São Paulo: EDUSP, 1996.p. 47-68

[4] BATISTELLA, M.; BOLFE, E. L; VICENTE. L. E; VICTORIA, D. C; SPINELLI-ARAUJO,

[5] BEKALO, T. H.; WOODMATAS, S. D.; WOLDEMARIAM, Z. A.. An ethnobotanical study of medicinal plants used by local people in the lowlands of Konta Special Woreda, southern nations, nationalities and peoples regional state, Ethiopia. Journal of Ethnobiology and Ethnomedicine, v.5, n.26, 1-15, 2009.

[6] BRAZ FILHO, R. Contribuição da fitoquímica para o desenvolvimento de um país emergente. Química Nova, v. 33, n. 1, p. 229-239, 2010.

[7] CALIXTO, J. B. Twenty-five years of research on medicinal plants in Latin América: A personal view. Journal of Ethnopharmacology, v. 100, p. 131-134, 2005.

[8] CECHINEL FILHO, V.; YUNES, R. A.. Estratégias para a obtenção de compostos farmacologicamente ativos a partir de plantas medicinais: conceitos sobre modificação estrutural para otimização da atividade. Química Nova, v. 21, p. 99-105, 1998.

[9] da Silva, C.J.A., de Aguiar, F.C.A., Chagas, C.A., Santos, N.P.D., de Souza, I.A., Araujo, R.M., Ximenes, R.M., Martins, R.D., da Silva, M.V., 2020. Evaluation of the cytotoxicity, oral toxicity, genotoxicity, and mutagenicity of the latex extracted from Himatanthus drasticus (Mart.) Plumel (Apocynaceae). Journal of Ethnopharmacology 253, 7.

[10] de Almeida, S.C.X., Monteiro, A.B., da Costaa, G.M., Viana, G.S.D., 2017. Himatanthus drasticus: a chemical and pharmacological review of this medicinal species, commonly found in the Brazilian Northeastern region. Revista Brasileira De Farmacognosia-Brazilian Journal of Pharmacognosy 27, 788-793.

[11] de Moura, D.F., Rocha, T.A., Barros, D.D., da Silva, M.M., de Lira, M.A.C., Souza, T.G.D.,

[12] DIEGUES, A. C. (Org). Os saberes tradicionais e a biodiversidade no Brasil. São Paulo: Ministério do Meio Ambiente/USP, 2000

[13] Dolabela, M.F., Da Silva, A.R.P., Ohashi, L.H., Bastos, M.L.C., Da Silva, M.C.M., Vale, V.V., 2018. Estudo in silico das atividades de triterpenos e iridoides isolados de Himatanthus articulatus (Vahl) Woodson. Revista Fitos 12, 227.. doi:10.17648/2446-4775.2018.602

[14] dos R.Caracterização físico-quimica e atividade antioxidante (in vitro) de frutos do cerrado piauiense. Rev. Bras. Frutic. vol.35 n.4 p. 933-941. 2013

[15] dos Santos, M.D.G., Mamede, R.V.S., Rufino, M.D.M., de Brito, E.S., Alves, R.E., 2015. Amazonian Native Palm Fruits as Sources of Antioxidant Bioactive Compounds. Antioxidants 4, 591-602.

[16] FREITAS NETO, Cecilio Leite de; SILVA, Tatiana Maria da; NOGUEIRA, Andre Luis da Silva Parente; OLIVEIRA, Vitor Alberto de Sousa; OLIVEIRA, Alexandre Bosco de. NUGRAC: quebrando barreiras entre a academia e o produtor rural. Revista Encontros Universitários da UFC, Fortaleza, v. 1, n. 1, 2016. (Encontro de Extensão, 25)

[17] GONÇALVES, A. E. S. S. Avaliação da capacidade antioxidante de frutas e polpas de frutas nativas e determinação dos teores de flavonóides e vitamina C. (Dissertação) Pós- graduação em Ciência dos Alimentos. 2008. 88 f. Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, São Paulo-SP. 2008.

[18] HINNEBURG, I.; DAMIEN,H.J.; RAIMO, H. Antioxidant activities of extracts from selected culinary herbs and spices. Food Chemistry, London, v. 97, n. 1, p. 122-129, 2006

[19] L. S. Macrozoneamento ecológico-econômico: potencialidades e fragilidades do estado do Maranhão. In: SIMPÓSIO REGIONAL DE GEOPROCESSAMENTO E SENSORIAMENTO REMOTO, 2014, Aracaju. Anais... Aracaju: UFS, 2014. p. 449-453.

[20] LITTLE, P. Territórios Sociais e povos tradicionais no Brasil: por uma nova antropologia da territorialidade. Rio de Janeiro: Tempo Brasileiro, p. 251-290, 2004.

[21] LIU, R.H. Whole grain phytochemicals and health. Journal of Cereal Science, v.46, p.207-219, 2007.

[22] LOCH, V. do.; MARQUES, G.E. de C.; ROCHA, A. E.; NASCIMENTO, D. S. A.; COSTA,

[23] M. C.C. de A. Estudo de recursos genéticos vegetais para fins medicinais em áreas de transição no estado do Maranhão, Brasil. Rev. Biol. Neotrop., Goiânia, 14 (1), p. 45-55, 2017

[24] MACIEL, M.A.M. et al. Plantas medicinais: a necessidade de estudos multidisciplinares. Química Nova, 25: 429-438, 2002.

[25] NAGATA, M.; YAMASHITA, I. National Research ... Soc. Food Sci. Technol. (Nippon Shokuhin Kogyo Gakkaishi), 39(10), 925-928, 1992.

[26] NASCIMENTO, Eloiza Maria do; AQUINO, Pedro Everson Alexandre de; PEREIRA, Nara Luana Ferreira; ANDRADE, Jacqueline Cosmo. Estudo fitoquímico e potencial antibacteriano do látex de Himatanthus drasticus (Mart.) Plumel. Biota Amazônia, [S. l.], ano 2018, v. 8, n. 4, p. 28-32, 1 maio 2018.

[27] OLIVEIRA, D. M..; BASTOS, D. H. M. Biodisponibilidade de Ácidos Fenólicos. Química Nova, vol.34, n. 6, p. 1051-1056, 2011.

[28] OLIVEIRA, R. L. C. Etnobotânica e plantas medicinais: estratégias de conservação. Revista de Biologia e Ciências da Terra, v.10, n.2, p. 76-82, 2010.

[29] PORT'S, P. da S.; CHISTÉ, R.C.; GODOY, H.T.; PRADO, M.A. The phenolic compounds and the antioxidant potential of infusion of herbs from the Brazilian Amazonian region. Food Research International 53, 875–881.2013.

[30] Rebeca Steinbruch. Disponível em: https://www.google.com/amp/s/www.leetdoc.com.br/janauba/amp/. Acesso em: 03 de setembro de 2021.

[31] RISHTON, M. G. Natural product as a robust source of new drugs and drug leads: past successes and present day issues. The American Journal of Cardiology, v. 101 (10A), p. 43- 49D, may, 2008.

[32] ROCHA, Joanna de Freitas; ANDRADE, Michelle Aparecida Freitas de; LIMA, Beatriz de Sousa e; BEZERRA, Camila Freitas; RIOS, Danielle Alves da Silva. Uso da receita popular do látex comercial de janaguba (Himatanthus drasticus) em ensaios anti-inflamatórios e antimicrobianos. Revista Farmácia Generalista, [S. l.], ano 2020, v. 2, n. 1, p. 1-17, 1 maio 2020

[33] ROCHA, M. S.; FIGUEIREDO, R. W.; ARAUJO, M. A da M.; MOUREIRA-ARAÚJO, R. S.

[34] RODRIGUES, E.A. Parceria Universidade-Empresa privada na produção de Fitoterápicos no Brasil. Fármacos e Medicamentos, n. 37, ano VI, p. 14-18, 2005.

[35] RUFINO, M. D. S. M. et al. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH. Embrapa Agroindústria Tropical- Comunicado Técnico (INFOTECA-E), 2007.

[36] SANTOS, D. L.; MORAES, J. S.; ARAÚJO, Z. T. de S.; DA SILVA, I. R. Saberes tradicionais

[37] Soares, F.P., Fraga, A.F., Neves, J.P.O., Romero, N.R., Bandeira, M.A.M., 2015. Estudo etnofarmacológico e etnobotânico de Himatanthus drasticus (Mart.) Plumel (janaguba). Revista Brasileira de Plantas Medicinais 17, 900–908.. doi:10.1590/1983-084x/14_086.

[38] sobre plantas medicinais na conservação da biodiversidade amazônica. Ciências em Foco, Campinas, SP, v. 12, n. 1, 2019. Disponível em: https://econtents.bc.unicamp.br/inpec/index.php/cef/article/view/9894. Acesso em: 24 ago. 2021.

[39] VILLAS BÔAS, G.K.; GADELHA, C.A.G. Oportunidades na indústria de medicamentos e a lógica do desenvolvimento local baseado nos biomas brasileiros: bases para a discussão de uma política nacional. Cadernos de Saúde Pública, vol.23, n. 6, Rio de Janeiro.

Capítulo 6

Estudo do comportamento das propriedades físico-químicas em sistemas de micela inversa

Carla Vanessa Dias Guimarães
Paulo Henrique Alves de Azevedo
Geraldine Angélica Silva da Nóbrega
Diego Angelo de Araújo Gomes

Resumo: A pesquisa na área de microemulsão inversa utilizada na formulação de líquidos dessecantes tem uma importante aplicação na indústria do gás natural. A partir da formulação é possível solucionar problemas como a corrosão e a formação de hidratos em dutos e válvulas causadas pelo vapor de água presente no reservatório de óleo e gás. A formulação da microemulsão foi obtida a partir da construção de diagramas de fases através de titulação volumétrica observando o limite de solubilização de cada sistema. As misturas ternárias de tensoativo não-iônico/hidrocarboneto/água foram analisadas em proporções constantes de tensoativo e da fase oleosa. Para este estudo utilizou-se proporções de hidrocarbonetos (querosene-heptano: 1:3, 1:1, 3:1). Transformando os diagramas ternários em retangulares e utilizando regressão linear obtiveram-se as equações das curvas referentes ao limite de solubilidade dos sistemas estudados. De posse dessas equações foi aplicado cálculo integral para definir a área da região microemulsionada de todos sistemas e dentre eles o sistema ÁGUA/ L/70 / QUEROSENE - HEPTANO (1:3) apresentou maior área microemulsionada. Além disso, os sistemas também foram caracterizados quanto as suas medidas de condutividade elétrica o que explica alguns comportamentos das micelas. Os líquidos se mostraram ser economicamente viáveis e eficientes quando comparados com outros líquidos dessecantes já utilizados para a desidratação do gás.

Palavras-chave: microemulsão (A/O); tensoativo não-iônico; condutividade; massa específica.

1. INTRODUÇÃO

O gás natural em sua forma bruta não é comerciável pois não atende as especificações demandadas pelo mercado. Uma dessas normas se refere a composição de água, que quando em forma de vapor se torna o principal contaminante no gás produzido, contribuindo para a formação de hidratos e a corrosão. [1] Os hidratos são compostos cristalinos formados por pontes de hidrogênio e podem bloquear linhas, válvulas e equipamentos. [2].

Um dos métodos utilizados na desidratação do gás é a absorção que faz uso de um líquido higroscópico capaz de entrar em contato direto com o gás removendo as moléculas de água presentes nele. [3] A formulação de um líquido dessecante é feita a partir de microemulsões do tipo água em óleo (A/O). As microemulsões combinam de três a cinco componentes, tais como, tensoativo, fase aquosa, fase oleosa e se necessário um segundo tensoativo em sua composição [4]. Esses sistemas são compostos por micelas inversas, ou seja, suas moléculas anfifílicas se encontram em um meio apolar onde as partes polares são voltadas para o centro da micela e as partes apolares estão dispostas nas extremidades da micela entrando em contato com o solvente apolar. [5] Em 1948, Winsor classificou as microemulsões em quatro tipos (WI, WII, WIII e WIV) de acordo com o número de fases de cada uma. Para a aplicação desses sistemas na desidratação do gás natural o tipo WIV é o mais recomendado pois em escala macroscópica possui uma única fase.

As micelas são as menores estruturas organizadas produzidas pelos tensoativos. [6] E estas são formadas em uma determinada concentração de tensoativo chamada concentração micelar crítica, CMC, caracterizada como uma propriedade intrínseca e característica do tensoativo.[7] Quando a concentração está abaixo da CMC, o tensoativo se encontra como uma substância qualquer dissolvida em um solvente. [8].

Com o intuito de ampliar o conhecimento acerca desses fatores foram utilizados dois sistemas ternários de microemulsão (A/O) ÁGUA / NP 130 / QUEROSENE - HEPTANO e ÁGUA / L/70 / QUEROSENE - HEPTANO a partir de diagramas de fases. Esses diagramas são utilizados para representar sistemas formados por três componentes sendo possível a delimitação e visualização das regiões de miscibilidade. [9] O comportamento das micelas inversas também foi analisado através da medição da condutividade.

Este trabalho busca a caracterização dos líquidos formulados a partir de medições de condutividade para as proporções de hidrocarbonetos analisadas com o intuito de desenvolver uma alternativa viável economicamente e eficiente em comparação aos dessecantes líquidos já existentes.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. REAGENTES

Os tensoativos NP 130 e L/70 foram fornecidos pela Oxiteno® com os respectivos valores de BHL (balanço hidrofílico-lipofílico) 14,4 e 12,3. O querosene foi obtido comercialmente e produzido pela KO Industrial LTDA e o heptano pela VETEC Química Fina LTDA. Os reagentes foram utilizados nos sistemas da forma como foram fornecidos. Na construção dos diagramas de fases utilizou-se misturas de querosene:heptano com o objetivo de reduzir os custos na formulação da microemulsão, pois o querosene é um solvente abundante na indústria petroquímica e de menor valor agregado que o heptano. Foram analisadas três proporções: 1:3, 1:1 e 3:1.

2.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.2.1. DIAGRAMAS DE FASES A TEMPERATURA CONSTANTE

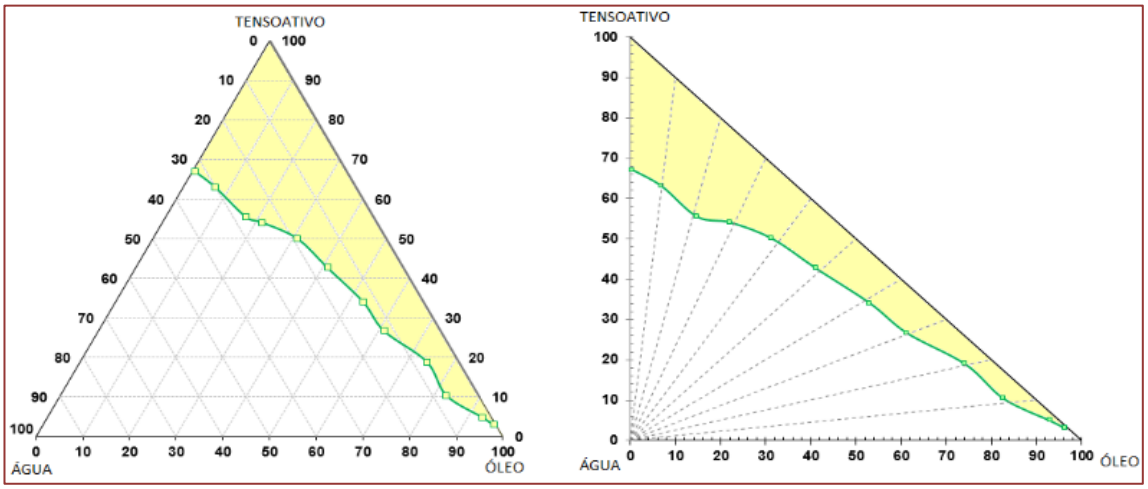
O triângulo de fases é capaz de descrever o comportamento de um sistema constituído por água, óleo e tensoativo, onde os vértices representam as substâncias puras, os lados representam sistemas binários e existe ainda um ponto no interior do triângulo formado por uma mistura ternária com proporções específicas de cada componente utilizado [2]. Inicialmente foram preparadas misturas de tensoativo com a fase oleosa em tubos de ensaio tomando como referência proporções pré-determinadas e logo após foram feitas titulações com água destilada até atingir o limite de solubilização onde cada gota de água adicionada foi sucedida por agitação feita por um Agitador Vortex da Fisatom modelo 772 com frequência de 50 Hz a 60 Hz. Cada proporção das misturas foi pesada com Balança analítica BEL Engineering® modelo M254A que consegue medir de 10 mg a 250g para se obter as proporções mássicas respectivas. Foi possível identificar as mudanças de fases das amostras quando essas obtinham aspecto gelatinoso turvo ou

separação de fases bem definida. Aquelas amostras que permaneceram com aspecto transparente e homogêneo após a agitação definiram o limite de solubilidade de cada mistura [10].

2.2.2. CÁLCULO DA ÁREA DA REGIÃO MICROEMULSIONADA

De posse dos diagramas de fase é possível determinar a área da região microemulsionada de cada diagrama a partir do cálculo integral das funções que delimitam suas regiões de miscibilidade. Para isso faz-se necessário transformar os diagramas ternários em retangulares, de acordo com a figura 1. Assim, utilizando regressão linear determinou-se as equações que definem o comportamento da região microemulsionada e foi realizado o cálculo integral utilizando os limites de integração correspondendo a fase tensoativo de 40 a 60%.

Figura 1. Cálculo da área microemulsionada [2]



2.2.3. MEDIDA DA CONDUTIVIDADE

Foram feitas sucessivas medições da condutividade até o limite de solubilização de cada sistema a 25 ± 0,5 °C em misturas de 40% tensoativo e 60% fase oleosa pois essa é a melhor proporção para a condutividade da microemulsão. As medidas de condutividade foram feitas usando o condutivímetro Quimis®, modelo Q-795A2 que teve sua constante da célula de condutividade calibrada com solução KCl 0,01 M. O eletrodo foi imerso nas amostras até o equilíbrio ser atingido e a leitura se estabilizar.

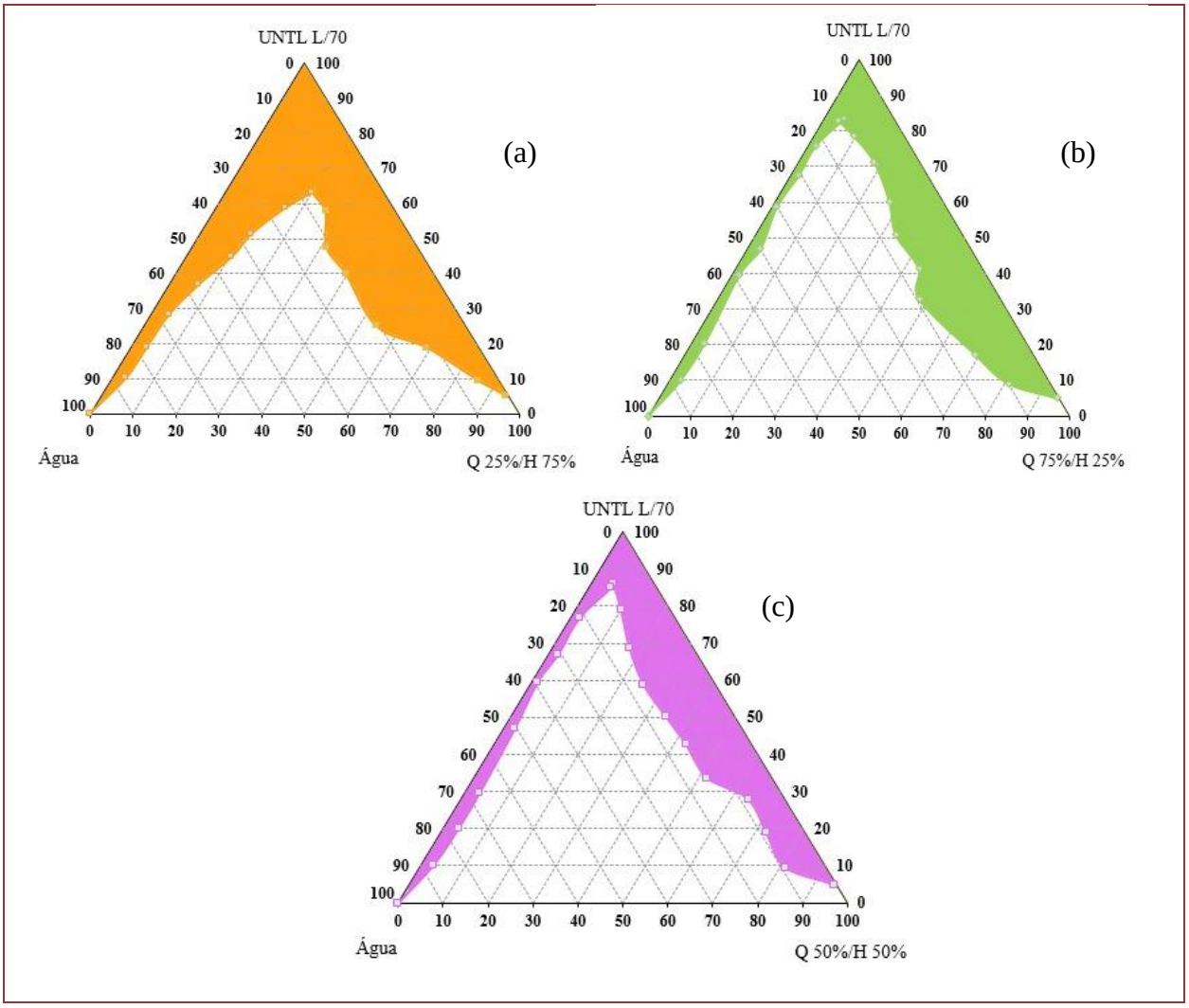
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. DIAGRAMAS DE FASES

Para cada tensoativo utilizado foram construídos três diagramas ternários a temperatura de 25°C com as seguintes proporções das misturas de Heptano e Querosene: 1:3, 1:1 e 3:1. Neles foram identificadas áreas de duas fases que representam um sistema micelar com volume de água constante e excesso de óleo e áreas com uma única fase representando um sistema com volume de óleo constante e excesso de água o que caracteriza uma região de microemulsão do tipo água em óleo. De acordo com as classificações de Winsor para as microemulsões, essa região de única fase encontrada nos diagramas seria uma região do tipo WIV o que aponta uma área isotrópica, transparente e de baixa viscosidade. Procura-se encontrar a maior área WIV, pois essa é a porção do líquido capaz de absorver o vapor de água do gás natural.

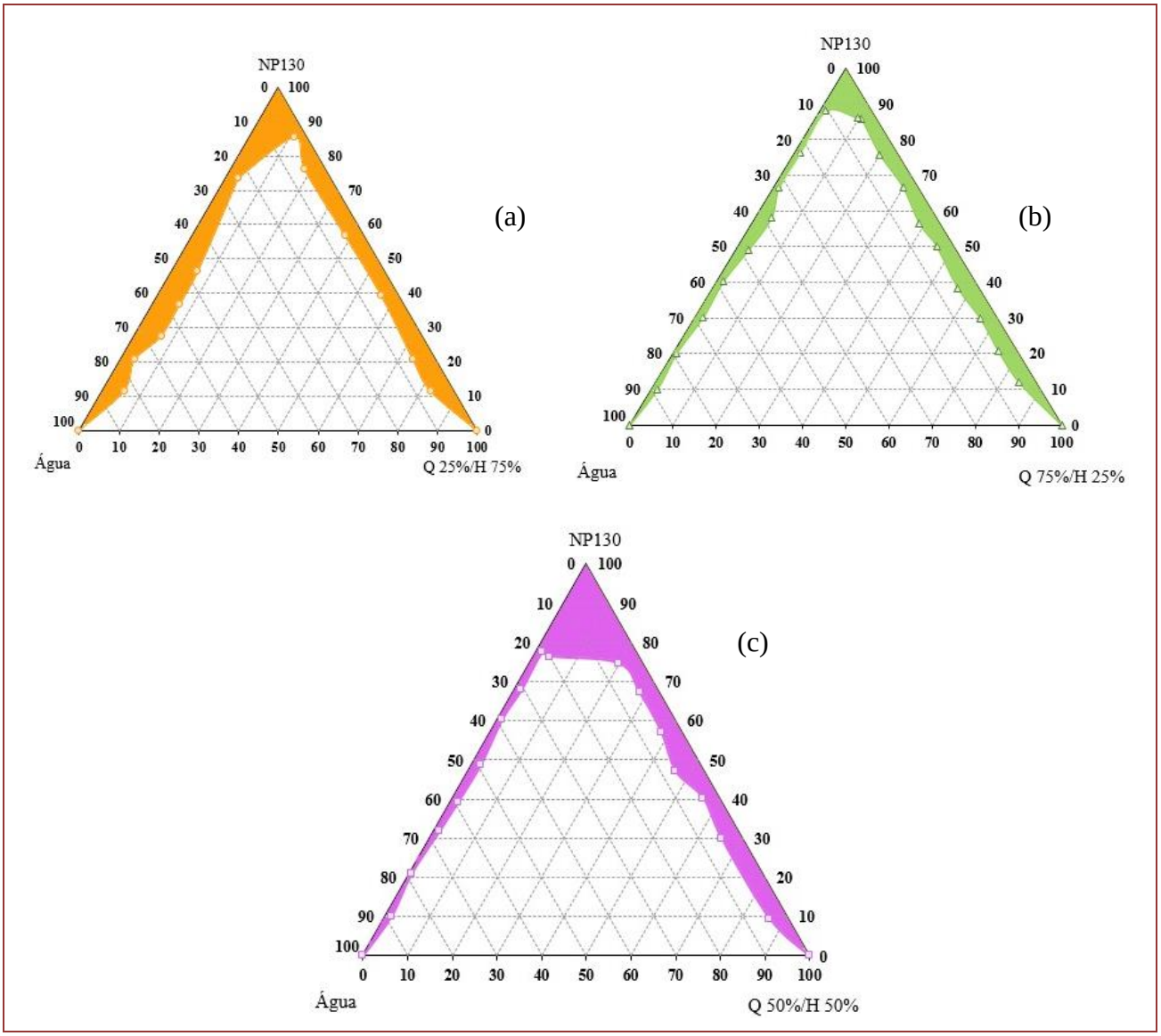
Analisando as figuras 2 e 3 pode-se observar que o grau de etoxilação do tensoativo influencia na área da região microemulsionada. A região microemulsionada do sistema com L/70 mostra-se maior do que a do sistema com o pois o tensoativo NP 130 possui um balanço hidrofílico – lipofílico (BHL) de 14,4 e valores de BHL entre 13 e 15 favorece a formação de microemulsões O/A e não as de A/O [11].

Figura 2. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, L/70, Querosene/Heptano nas proporções (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1



(Autoria própria).

Figura 3. Diagramas de fases ternários para os sistemas: água, NP 130, Querosene/Heptano nas proporções (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1

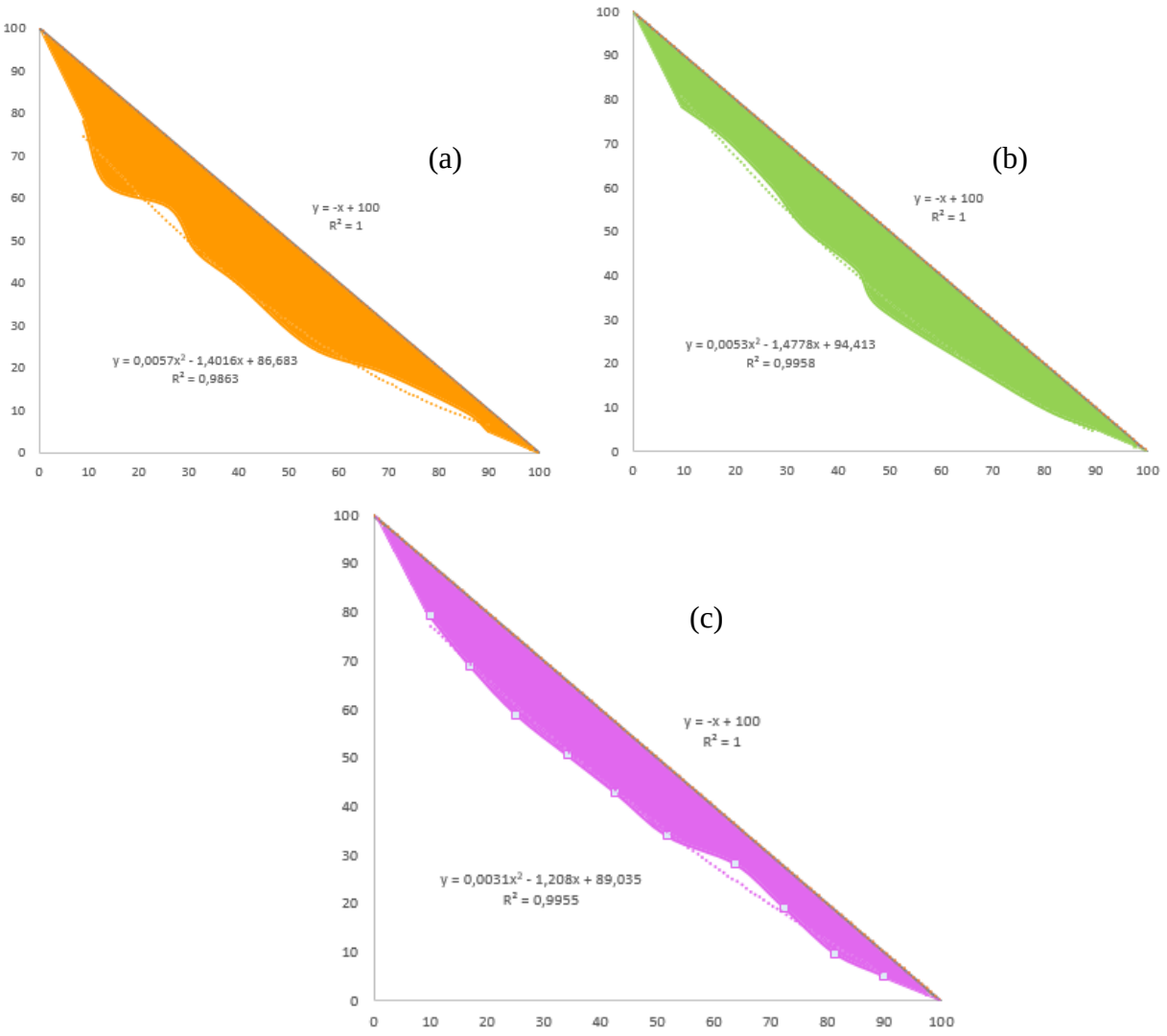


(Autoria própria).

3.2. CÁLCULO DA ÁREA DA REGIÃO MICROEMULSIONADA

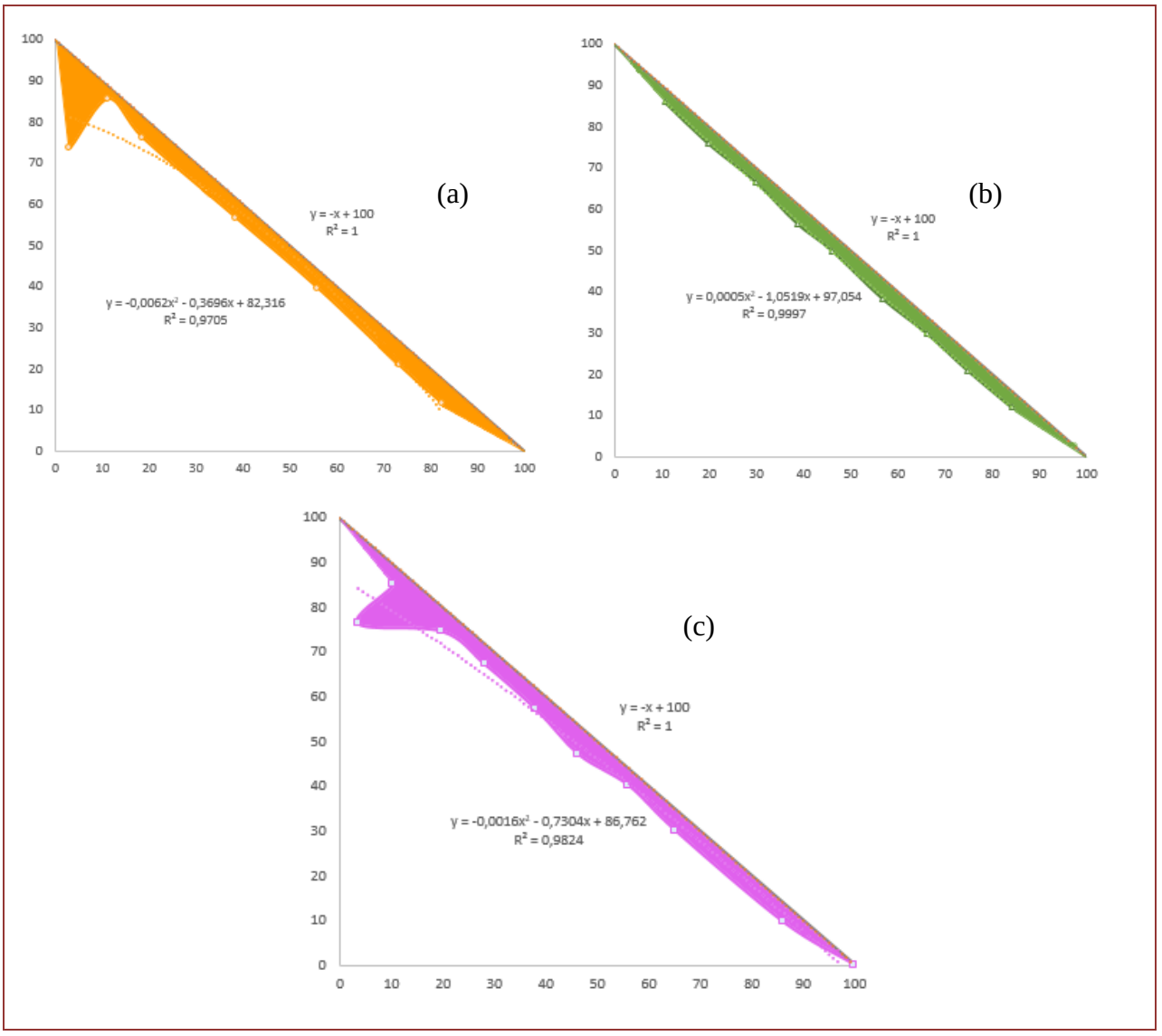
Com o intuito de formular um solvente com baixa quantidade de tensoativo devido seu valor agregado foram realizados cálculos a fim de determinar área de região microemulsionada de cada sistema. E estes foram feitos no intervalo de 40% a 60% de fase tensoativo a 25 ºC. Assim se fazendo necessário transformar os diagramas ternários em retangulares como mostram as figuras 4 e 5.

Figura 4. Diagramas de fases retangulares para os sistemas: água, L/70, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1



(Autoria própria).

Figura 5. Diagramas de fases retangulares para os sistemas: água, NP 130, Q/H (a)1:3, (b)1:1 e (c) 3:1



(Autoria própria).

Busca-se encontrar sistemas com grandes áreas de região microemulsionadas, pois são elas as responsáveis pela absorção da água. Na tabela 1 estão dispostas as respectivas áreas das regiões microemulsionadas dos sistemas estudados para cada proporção das fases orgânicas.

Tabela 1. Área da região microemulsionada dos sistemas NP 130 e L/70, com limites de integração de 60 a 80% da fase oleosa

Fase Orgânica Querosene/Heptano	NP 130	L/70
1:3	37,41	381,00
1:1	76,23	270,33
3:1	85,57	321,00

(Autoria própria).

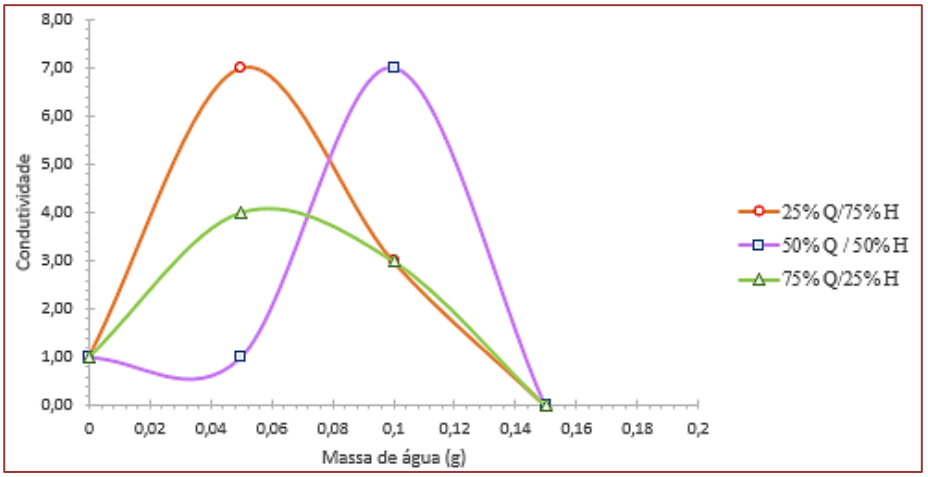
De acordo com a Tabela 1, todos sistemas contendo o L/70 possuem boas áreas de formação de microemulsão A/O, entretanto o sistema que apresenta maior região microemulsionada foi o de fase orgânica de composição 1:3 (querosene:heptano). Os líquidos compostos pelo tensoativo NP 130 apresentaram áreas bem menores devido seu alto valor de BHL que não favorece a formação de microemulsão do tipo água em óleo, mas óleo em água.

3.3. MEDIDA DA CONDUTIVIDADE

Microemulsões não iônicas com baixo teor de água formam micelas inversas dentro de uma fase oleosa contínua e sua condutividade elétrica é igual à da fase oleosa [12]. Portanto, ao longo da linha de diluição D40 ilustrada na Figura 1 nos sistemas formados por ÁGUA / NP130 / QUEROSENE – HEPTANO e ÁGUA / L/70 / QUEROSENE – HEPTANO as microestruturas são caracterizadas como micelas inversas A/O para a região bifásica pois a condutividade diminui em função da presença da fase oleosa em excesso.

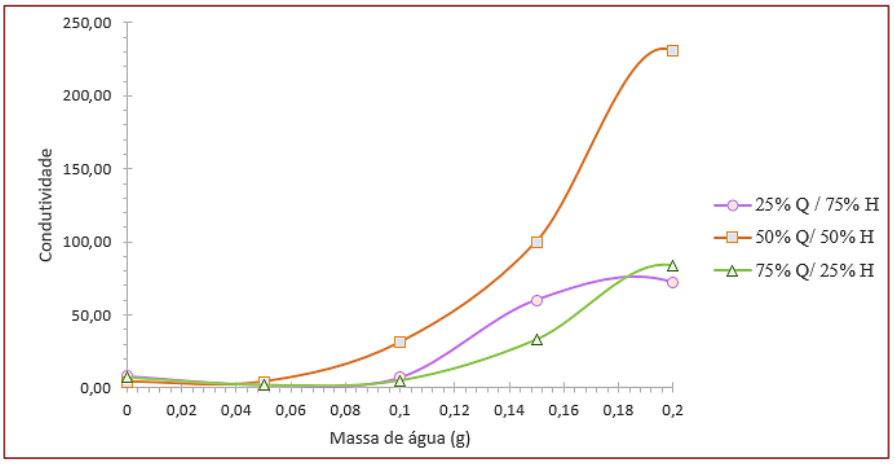
As variações nas curvas referentes a condutividade são apresentadas nas para os sistemas contendo L/70 e NP 130. Como a água é responsável pela condução da corrente elétrica, a mistura binária de tensoativo e fase oleosa só apresenta condutividade após a adição do primeiro volume de água. O ponto máximo da condutividade representa que a mistura ternária está no meio da região de microemulsão, e o decaimento na curva de condutividade é gerado quando a mistura está no fim da região de microemulsão, próximo a região de duas fases e o limite de solubilização da água. Chega um ponto em que as micelas não conseguem mais absorver água e acabam sendo diluídas. Ao comparar o comportamento das três composições de fase oleosa do sistema contendo (Figura 6) no ponto máximo de condutividade, observou-se que as composições que apresentaram maior condutividade foram a de 25% querosene e 75% heptano assim como a composta por 50% querosene e 50% heptano chegando ao mesmo ponto de condutividade. Já no segundo sistema utilizado, constituído pelo tensoativo L/70 (Figura 7), à proporção que alcançou maior condutividade foi a de 50% querosene para 50% de heptano. Ao passar do limite de solubilização da água o sistema entra em região de duas fases e a condutividade decai drasticamente. Essa região não é mais de microemulsão e por tanto não consegue mais absorver água do gás, assim não é do interesse desse estudo.

Figura 6. Gráfico da condutividade versus a massa de água do sistema com NP 130 e as respectivas fases orgânicas



(Autoria própria).

Figura 7. Gráfico da condutividade versus a massa de água do sistema com L/70 e as respectivas fases orgânicas



(Autoria própria).

4. CONCLUSÕES

Diante do exposto, nota-se que os líquidos formulados a partir de sistemas ternários contendo tensoativo não-iônico e misturas de querosene;heptano tem características de microemulsões água em óleo. Analisando os sistemas utilizados, os compostos pelo tensoativo L/70 se destacaram quanto suas áreas microemulsionadas bem como por suas condutividades sendo os mais indicados dentre os sistemas para o uso como líquidos dessecantes na desidratação do gás natural.

Quanto as condutividades medidas, nota-se que seguem um padrão, aumentando à medida que se adiciona água até chegar a um ponto de máximo e depois decaem. A explicação para este comportamento está nas transições microestruturais que ocorrem nas micelas inversas devido o constante aumento no volume de água no sistema.

A formulação e caracterização destes líquidos permite a ampliação do conhecimento acerca do uso de microemulsões no método da absorção gasosa aplicada na desidratação do gás natural, tendo em vista que os sistemas binários compostos por tensoativo e fase oleosa receberam adição de água até o limite de solubilidade de cada um.

REFERÊNCIAS

[1] AMBRÓSIO, Anna Amélia Paula Gomes de Oliveira. Análise de desempenho de desidratação de gás natural por adsorção em peneiras moleculares. 2014. 181 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

[2] NÓBREGA, GERALDINE ANGÉLICA SILVA. Estudo de uma coluna de absorção recheada para desidratação do gás natural utilizando microemulsão como absorvente. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – Natal, 2007.

[3] PROSSIM. Natural Gas Dehydration Unit. 2010. Disponível em <http://tegdehydration.prosim.net/E12_tegdehydration.pdf>.

[4] OLIVEIRA, Anselmo Gomes de et al. MICROEMULSÕES: ESTRUTURA E APLICAÇÕES COMO SISTEMA DE LIBERAÇÃO DE FÁRMACOS. Química Nova, Araraquara, v. 27, n. 1, p.131-138, jun. 2004.

[5] PELIZZETTI, E., PRAMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. Analytica Chimica Acta, V. 169, p. 1-29,1985

[6] WEEST, C. C.; HARWELL, J. H. Surfactans and subsuface remediation. Environmental Science and Technology. v. 26, p.2324-2330, 1992.

[7] PEGADO, Roberta de Melo. Estudo das propriedades físico químicas de biocombustíveis microemulsionados. Tese de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal/RN, 2008.

[8] MANIASSO, N. Ambientes em química quântica, Química Nova, Vol. 24, No 1, 87-93, 2001.

[9] DUARTE, L. J. N. Estudo de sistemas microemulsionados para evitar sais de cálcio em incrustações industriais. 2001. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

[10] MA, Y., CHEN, X., WANG, F., WANG, N., BAI, T. Phase diagrams for pseudoternary system of {IPM (1) + [CTAB (21) + butan-1-ol (22)] (2) + water (3)} at temperature 303.15 K. Journal of Molecular Liquids, V. 209, p. 603-610, 2015.

[11] CRUZ, Kelle Gomes. Sistemas microemulsionados à base de tensoativos hidrocarbônicos para aplicação como suportes para dispersão de compostos antibióticos. 2013. 97 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agroquímica, Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2013.

[12] EZRAHI, S., WACHTEL, E., ASERIN, A., & GARTI, N. Structural polymorphism in a four component nonionic microemulsion. Journal of Colloid and Interface Science, V. 191, p. 277–290, 1997.

Capítulo 7

Síntese de precursores do tipo hidrotalcitas Zn-Fe-Al para a desidrogenação oxidativa de propano[6]

Renan Antunes Silvestre da Silva
Arnaldo da Costa Faro Júnior
Luz Amparo Palacio Santos

Resumo: Foram sintetizados catalisadores oriundos de precursores do tipo hidrotalcita [$Zn_{0,8}(Fe_yAl_{1-y})_{0,2}(OH)_2(CO_3)_{0,1}$] para avaliação catalítica na reação de desidrogenação oxidativa do propano (DHOP). Os precursores foram preparados pelo método de coprecipitação a baixa supersaturação, usando diferentes teores de Fe^{3+} (y = 0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9) e um teor fixo de metais trivalentes (x = 0,2). Os materiais foram caracterizados por DRX, FTIR, ICP-OES, TGA e adsorção de N_2. O DRX indicou a obtenção da fase desejada (hidrotalcita) e de ZnO, em todos os precursores. O precursor com maior teor de Fe foi o único que não apresentou predominantemente a fase do tipo hidrotalcita, sendo o ZnO, a fase principal. Além disso, nota-se que o comprimento da célula unitária atingiu um valor máximo que pode ser decorrente de um limite da incorporação de Fe ou de Zn na estrutura almejada. Os catalisadores com maior área e maior quantidade de ferro foram os que exibiram o rendimento mais alto de propeno na reação de DHOP.

Palavras-Chave: Hidrotalcitas, zinco, alumínio, ferro, desidrogenação oxidativa.

[6] Uma versão inicial deste trabalho foi apresentada no formato Trabalho completo - apresentação oral 5 a 10 minutos no evento **21º Congresso Brasileiro de Catálise (CBCat)** que ocorreu virtualmente nos dias 13 e 17 de setembro de 2021.

1. INTRODUÇÃO

A indústria química no Brasil foi responsável por 2,3% do PIB total (2019), 11,3% na indústria de transformação (2018), sendo o terceiro maior setor industrial brasileiro e a sexta maior mundialmente. Nesta indústria, somente os produtos químicos de uso industrial, faturaram US$ 44,1 bilhões em 2020. Dentre esses produtos, 65% são oriundos da indústria petroquímica, o que ressalta a importância desse setor (ABIQUIM, 2020).

O propeno, foco desse trabalho, é uma das principais matérias-primas para indústria de segunda geração no Brasil. Sua produção, entre 2010 a 2017, se manteve em 2,2 milhões de toneladas, superando a demanda nacional. O propeno apresenta inúmeras aplicações, como na produção de polipropileno, óxido de propeno, acrilonitrila, policarbonato, entre outras (BRASIL, 2018).

Esse composto é normalmente produzido por reações de craqueamento a vapor, FCC e desidrogenação que são processos caros com termodinâmica limitada, alto custo energético, associados a formação de coque e processos de separação complexos para seus produtos. A desidrogenação oxidativa do propano (DHOP) se apresenta como uma rota promissora, tendo em vista a vantagem termodinâmica, em se tratando de uma reação exotérmica que é favorecida a menores temperaturas. No entanto, a presença do oxigênio leva a reações paralelas que causam oxidação do produto desejado, portanto a seletividade do catalisador a ser utilizado exerce um papel fundamental no rendimento deste processo (CAVANI; BALLARINI; CERICOLA, 2007; GAMBO *et al.*, 2021).

Por outro lado, sabe-se que hidrotalcitas são muito utilizadas no campo da catálise heterogênea, pois os óxidos oriundos de sua calcinação apresentam alta área especifica, propriedades básicas, boa estabilidade térmica e homogeneidade e baixo tamanho de cristalito. Além disso, catalisadores obtidos a partir de precursores tipo hidrotalcita têm-se mostrado eficazes na reação de desidrogenação oxidativa de propano (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; VALVERDE *et al.*, 2012, 2014).

As hidrotalcitas pertencem ao grupo de argilas aniônicas e possuem uma estrutura semelhante à da brucita, que consiste de octaedros de Mg^{2+} coordenados por OH^- que compartilham as arestas para formar camadas infinitas que se empilham umas sobre as outras através de ligações de hidrogênio. Para formação da hidrotalcita, substitui-se parte do magnésio por outro elemento trivalente, naturalmente Al^{3+}, gerando uma carga positiva na camada da hidroxila que é compensada pela presença de um ânion entre as camadas de brucita, onde também se encontra água. As características da hidrotalcita portanto vêm da natureza, da posição e da ordenação da camada de brucita, ânions e água que a compõem. Os materiais do tipo hidrotalcita (HTlcs) são representados pela formula molecular $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2](A^{-n}{}_{x/n})\cdot mH_2O]$, onde M(II) representa o íon metálico divalente, M(III) representa o trivalente e A, o ânion de compensação. Esses compostos podem ser sintetizados com outros metais, além do magnésio, e diversos ânions. O fator determinante na síntese é o valor de *x*, que normalmente está entre 0,2 e 0,33 para obtenção de uma fase pura (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Haja vista as propriedades destacadas, foram sintetizados neste trabalho óxidos oriundos de precursores do tipo hidrotalcita no sistema Zn-Fe-Al. Estes óxidos e seus precursores foram caracterizados por técnicas de difração de raios X, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho, análise química e adsorção de N_2. Os catalisadores foram testados na reação de desidrogenação oxidativa do propano (DHOP).

2. EXPERIMENTAL

2.1. PREPARAÇÃO DOS PRECURSORES E CATALISADORES

Todos os reagentes usados no preparo são comerciais, de alto grau de pureza. As sínteses tiveram como base de cálculo 0,02 mol da fase hidrotalcita com fórmula molecular $Zn_{1-x}(Fe_yAl_{1-y})_x(OH)_2(CO_3)_{x/2}.mH_2O$. Os metais trivalentes foram colocados na proporção molar de (Fe+Al)/(Fe+Al+Zn) = 0,2, esta razão é nomeada *x*. A razão molar de Fe em relação ao total de metais trivalentes, Fe/(Fe+Al), foi variada (0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 e 0,9), esta relação é denominada *y*. A nomenclatura dos materiais sintetizados inclui os metais envolvidos na síntese e o teor de Fe, assim, por exemplo, ZnFeAlY0.1, indica que o material vem da síntese de um precursor Zn-Fe-Al onde o teor de Fe equivale a 0,1.

Os precursores foram preparados por coprecipitação a baixa supersaturação com pH controlado (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991). Além disso a síntese seguiu as diretrizes de Pastor e colaboradores (2020) com algumas adaptações. Para isso, preparou-se uma solução contendo os nitratos dos metais desejados numa concentração total de 0,15 M, uma solução de carbonato de sódio 0,015 M e uma solução de hidróxido de sódio 2 M. Os reagentes foram empregados em proporções estequiométricas, com exceção do NaOH e do

$NaCO_3$, que foram utilizados com um excesso de 10%. Neste método, adicionou-se, gota a gota, a solução dos nitratos à solução de carbonato mantendo o pH em 10 através da adição da solução de NaOH, utilizando um pHmetro. A coprecitação foi feita sob agitação e à temperatura ambiente.

As suspensões resultantes ficaram por mais 3 h sob agitação em temperatura ambiente antes de serem filtradas a vácuo e secas. Durante a filtração, a lavagem foi realizada com água deionizada fervida. Mediu-se o volume da solução sobrenadante, obtida antes da lavagem, que foi armazenada para análise química ICP-OES. Os sólidos foram secos numa estufa a 60˚ C por 3 h.

Os catalisadores foram obtidos pela calcinação desses precursores a 550 ˚C numa mufla, com taxa de aquecimento de 5 ˚C/min por 6 h. A nomenclatura dos catalisadores foi a mesma dos precursores, acrescentando o sufixo C.

2.2. CARACTERIZAÇÃO

A maior parte das análises de DRX de precursores e catalisadores foram realizadas em um equipamento Miniflex II da Rigaku, (IQ/UERJ), na faixa de 5˚ a 70˚, 0,05 º/passo. Só as amostras ZnFeAlY0.1, ZnFeAlY0.3 e ZnFeAlY0.1C foram coletadas em um Rigaku, modelo Ultima IV (IQ/UFRJ), na faixa de 5˚ a 70˚ e 0,02˚/passo. O comprimento de onda para ambos os equipamentos é 1,5406 Å. A identificação dos difratogramas foi feita com o auxílio da base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database).

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) dos precursores foi feita em um PerkinElmer® FT-IR/FIR Spectrometer Frontier C105496. Foram usadas pastilhas de KBr para análise, com aproximadamente 1 % m/m do precursor. Os espectros foram obtidos na região de 4000 a 400 cm^{-1}. Foram feitas de 4 a 8 varreduras no modo transmitância.

A análise termogravimétrica (TGA) dos precursores foi feita num termoanalisador da marca TA Instruments modelo SDT Q600, sob ar sintético, com taxa de aquecimento de 20˚C/min até 900 ˚C.

As medidas de análise química dos precursores foram realizadas num espectrômetro ótico de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES Axial/radial), modelo iCAP 6300 Duo ICP, marca Thermo Fisher Scientific. Foram analisadas as soluções sobrenadantes obtidas durante a síntese. A partir desta análise e da quantidade adicionada inicialmente de cada metal, foi calculado o teor destes no sólido.

As áreas específicas dos catalisadores foram calculadas pelo método de BET (Brunauer - Emmett - Teller), a partir de medidas de adsorção de N_2 em um equipamento da Micromeritics, ASAP 2010, no intervalo de pressão relativa de 0,01 a 0,99. As distribuições de tamanho do poros com relação ao volume e a área foram calculadas através do método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) (BARRET; JOYNER; HALENDA, 1951).

2.3. TESTE CATALÍTICO

Na unidade de teste catalítico utilizou-se um reator de leito fixo, sendo este um tubo em U de quartzo, onde foram depositados 100 mg do catalisador, previamente peneirado para ficar com diâmetro menor que 0,154 mm (mesh 100). A reação foi realizada em pressão atmosférica e em diferentes temperaturas (300 ˚C, 400 ˚C, 500 ˚C, 540 ˚C). A alimentação continha uma composição molar de 0,5% de propano, 0,5% de O_2 e N_2 como diluente inerte. Todas as análises foram executadas com um fluxo total de 10 mL/min, sendo a velocidade espacial, portanto de 100 mL/g.min. Os gases de saída do reator foram analisados por cromatografia gasosa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. PRECURSORES

3.1.1. ANÁLISE QUÍMICA

Na análise química, o zinco foi detectado em todas as soluções sobrenadantes, mas apenas em quantidades desprezíveis (< 0,01% do valor inicial utilizado). Alumínio foi encontrado somente na solução oriunda do precursor de maior teor de Fe (ZnFeAlY0.9), porém, em quantidades pequenas (< 0,5%). Ferro não foi detectado em nenhuma solução. Portanto, de maneira geral, pode se dizer que todo o metal adicionado ao sistema foi incorporado no sólido.

3.1.2. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

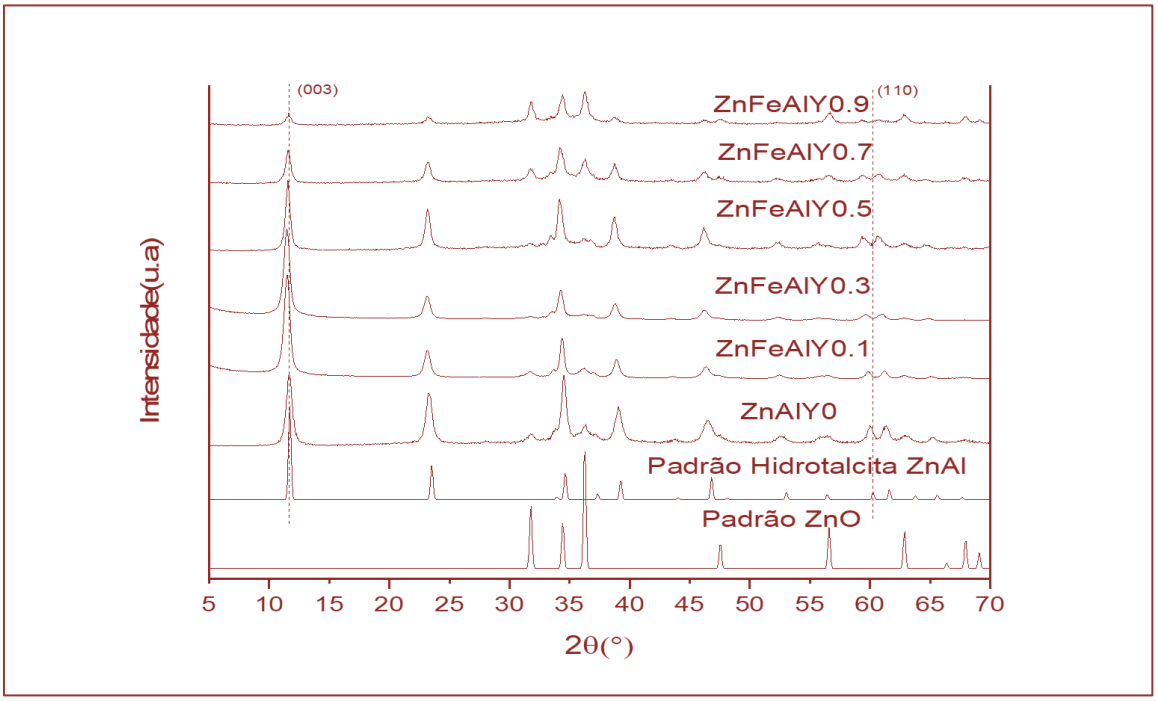
Na Figura 1 tem-se o compilado de todos os difratogramas dos precursores. Observa-se a formação da fase hidrotalcita em todos os sólidos, porém também há a presença da fase de ZnO (com os picos principais entre 30° e 40°), que se torna mais evidente no precursor com maior teor de Fe, ZnFeAlY0.9.

Os picos destacados com uma linha pontilhada referem-se à distância interplanar (*003*) e (*110*), utilizados para o cálculo dos parâmetros da célula unitária da fase do tipo hidrotalcita. O primeiro pico, aproximadamente em 11 °, é gerado pelas reflexões com distância *d*(003), correspondente ao espaço interlamelar, no qual o ânion de compensação e água de hidratação estão presentes. Além disso, o parâmetro *c*, altura da célula unitária, equivale a 3*d*(003). O segundo pico destacado, por volta de 60 °, é utilizado para o cálculo do comprimento da célula unitária (*a*) que equivale a 2*d*(110). Em todos esses materiais, a inserção do carbonato pode ser confirmada pelo parâmetro *d*(003) que se encontra dentro do valor esperado para incorporação desse ânion (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991).

Vale ressaltar, que o pico do plano (*110*) se desloca para esquerda quando se aumenta o teor de Fe chegando ao deslocamento máximo nos precursores ZnFeAlY0.5, ZnFeAlY0.7 e ZnFeAlY0.9. Tal comportamento, é ilustrado na Figura 2. O deslocamento desse pico (60 º) é esperado, uma vez que o parâmetro de célula unitária *a* é função dos raios iônicos dos metais que a compõem. O Fe^{3+} possui um raio ligeiramente maior que o Al^{3+}, 0,55 Å e 0,54 Å respectivamente (LIDE, 2005) portanto o deslocamento deve ser para esquerda, mas após y = 0,5 não há deslocamento, indicando um limite da incorporação do Fe na estrutura da hidrotalcita. Entretanto, o Fe, não aparece em nenhuma outra fase identificada, o que poderia significar que há uma limitação da incorporação do Zn (raio 0,74 Å (LIDE, 2005)) que, por sua vez, compõe outra fase presente nos difratogramas (ZnO). Também é possível que Fe esteja em uma fase amorfa no DRX.

Outra possibilidade seria a presença de Fe^{2+}, uma vez que a diferença entre raios iônicos do Fe^{3+} e Al^{3+} seria pequena demais para uma variação tão perceptível no parâmetro *a* da célula unitária. As espécies de Fe^{2+} possuem raio iônico de 0,61 Å, que produziriam uma mudança maior no parâmetro em questão. Vale lembrar que, nesta série, o valor nominal para *x* é de 0,2, que se encontra no limite inferior da faixa reportada (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991) para obtenção de fase pura de hidrotalcita. Sendo assim, ao propormos que parte do Fe é divalente é necessário que parte do Zn seja retirado, expulso da estrutura de maneira a manter o valor de *x* dentro da faixa citada. Contribuindo para esta narrativa, os resultados mostram fases de ZnO segregadas. No entanto, essa substituição, dado os raios de Fe^{2+} (0,61 Å) e Zn^{2+} (0,74 Å) (LIDE, 2005) teria um impacto maior além de um efeito oposto no parâmetro *a*, causando a sua redução. Então, a observação do valor máximo poderia ser fruto de uma compensação do acréscimo de espécies de Fe^{2+} e Fe^{3+}, que causariam um aumento no parâmetro *a*, e da saída de Zn, que causaria uma redução.

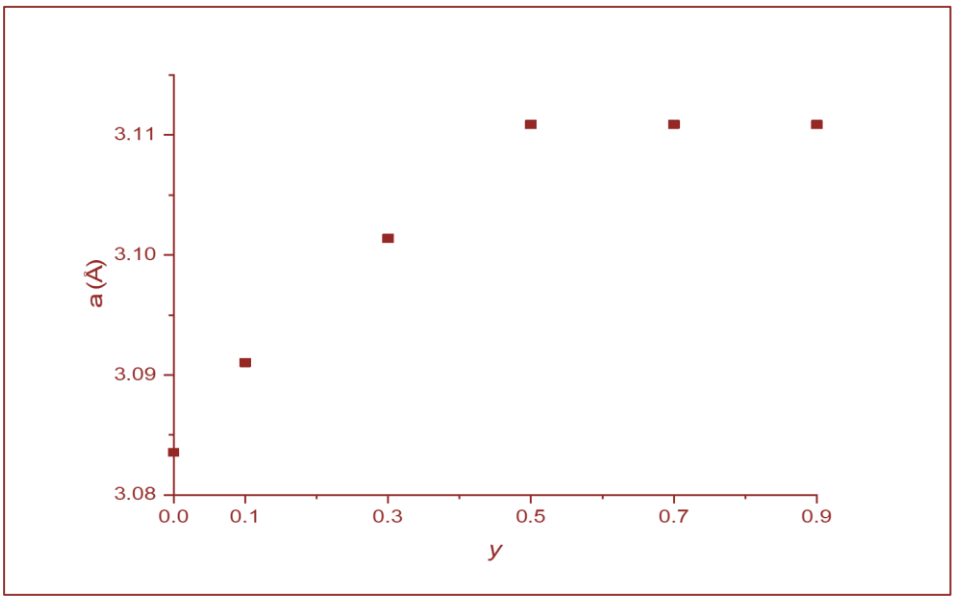
Figura 1: Difratograma dos precursores e padrões da hidrotalcita (ICSD 184799) e do ZnO (ICSD 230510)



3.1.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A Figura 3 mostra os espectros no infravermelho dos precursores. Em todos os espectros encontram-se bandas referentes ao estiramento da ligação do OH (em torno de 3400 cm^{-1}), a ligações de hidrogênio entre moléculas de água e ânions presentes (2920 cm^{-1}) e da deformação angular da molécula da água (1640 cm^{-1}) (CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; MANNEPALLI *et al.*, 2013; ZENG *et al.*, 2008). A banda em torno 1370 cm^{-1} pode relacionar-se ao estiramento assimétrico do carbonato ou ao do nitrato. A diferença no entanto está no aspecto da mesma, as bandas de carbonato são largas enquanto as de nitrato são finas (AGUILERA; PALACIO; FARO, 2019; KHITOUS; SALEM; HALLICHE, 2016; TOLSTOY *et al.*, 2015). Nota-se majoritariamente a presença do carbonato, anteriormente confirmado na difração de raios X, todavia, resquícios de nitrato também são identificados pela presença do pico estreito nesta banda.

Figura *2*: Parâmetro de célula unitária (a) versus fração de Fe(*y*)



Uma vibração, em torno 1500 cm^{-1} faz-se presente em todos os precursores. Lima (2014) atribuiu essa banda à interação entre carbonato e hidroxilas. Por outro lado, essa banda pode ser designada ao ânion carbonato monodentado, que seria o resultado da interação com metais presentes na estrutura (HALLAM, 1968). As bandas de nitrato também são afetadas em complexos e geraria bandas em torno de 1500 cm^{-1}, e uma abaixo de 1300 cm^{-1}, que não é encontrada. Outra possibilidade segundo Nyquist e Kagel (1971) seria os próprios ânions nitrato e carbonato, que gerariam dupletos ou mais bandas fortes na região de 1280 a 1520 cm^{-1} e 1320 a 1530 cm^{-1}. Vale lembrar que, na estrutura da hidrotalcita, não há uma ligação entre carbonatos ou nitrato, enquanto ânions de compensação, e os metais presentes na camada da brucita, o que corrobora a ideia de que essa banda seja uma interação entre as hidroxilas e os ânions de compensação.

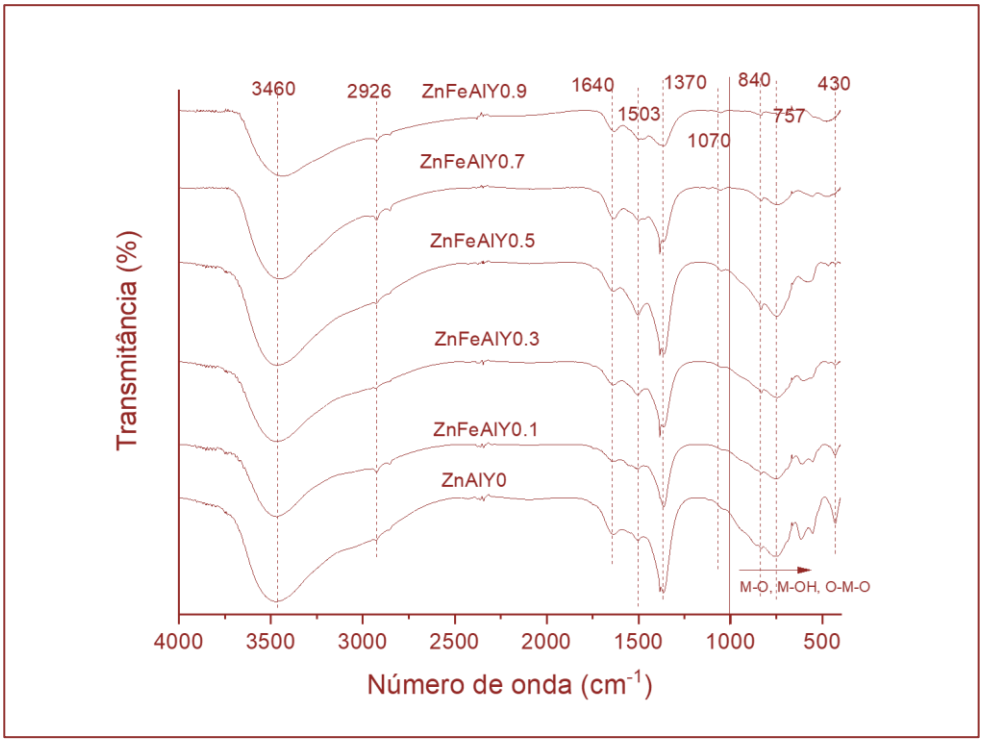
Bandas em torno de 1070 cm^{-1} podem ser atribuídas ao carbonato e nitrato, o primeiro geralmente apresenta um dupleto fraco, o segundo, uma banda fraca e fina (as vezes não é detectada). Os mesmos também possuem bandas fracas ou médias em torno 850 cm^{-1} sendo as de nitrato, mais finas (NYQUIST; KAGEL, 1971).

Abaixo dos 1000 cm^{-1} encontram-se algumas bandas referentes a ânions e bandas de cátions ligados ao oxigênio (M-O, M-OH, O-M-O)(CAVANI; TRIFIRÒ; VACCARI, 1991; MANNEPALLI *et al.*, 2013). Devido à presença de até 3 metais nas sínteses, sobreposições dessas bandas são possíveis, logo, a interpretação exata desta região se torna difícil. Pillai, Dharaskar e Khalid (2021) caracterizaram ZnO dopado com Al e atribuíram as bandas em 485 cm^{-1} e 1101 cm^{-1} à ligação Zn-O. Muthukumaran e Gopalakrishnan (2012) ao caracterizarem ZnO dopado com Cu, destacam que a banda em 544 cm^{-1} faz referência à ligação Zn-O. Além de conflitantes, ambas essas informações não condizem com os resultados, uma vez que no precursor majoritariamente composto por ZnO (ZnFeAlY0.9) nenhuma dessas bandas é nítida. Por outro lado, Aguilera, Palacio e Faro (2019) e Rafael (2018) atribuem, respectivamente, bandas em torno de 550 cm^{-1} e 480 cm^{-1} à ligação Al-O em coordenação octaédrica. Por comparação dos resultados, a banda larga em torno

760 cm^{-1} pode estar relacionada ao Al uma vez que a sua intensidade cai ao longo da série de precursores aumentando-se o teor de Fe. A banda em 430 cm^{-1} segue a mesma tendência. Segundo Cavani, Trifirò e Vaccari (1991) a banda em torno 840 cm^{-1} poderia ser atribuída ao carbonato.

De maneira geral é possível dizer que todos os compostos do tipo hidrotalcita tem majoritariamente carbonato como ânion de compensação de acordo com os resultados do infravermelho e DRX. Todavia, devido à similaridade e a sobreposição das bandas é possível que todos os precursores ainda contenham uma quantidade pequena de nitrato.

Figura 3: Espectros no infravermelho dos precursores



3.1.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Quase todos os precursores apresentaram um perfil de TGA muito parecido. A Figura 3 mostra o resultado para ZnFeAlY0.1 que representa o comportamento observado em todos os precursores, com exceção do precursor ZnFeAlY0.9, mostrado na Figura 4. Tal diferença pode ser atribuída ao fato de que o precursor ZnFeAlY0.9 é predominantemente um óxido, ZnO. Os resultados mostram que em todos precursores cuja fase predominante é a do tipo hidrotalcita se observam dois estágios de perda de massa típicos dessa fase. O primeiro estágio que ocorre da temperatura ambiente até aproximadamente 200 ˚C corresponde à perda de água interlamelar e espécies adsorvidos na estrutura. O segundo, de 200 ˚C a 450 ˚C, corresponde à perda do ânion de compensação, carbonato, e das hidroxilas. Um terceiro estágio, a partir de 500˚C, de menor intensidade também pode ser observado em alguns desses precursores que corresponderia à eliminação do restante das hidroxilas.

Figura 4: Curva TGA/DTG do ZnFeAlY0.1

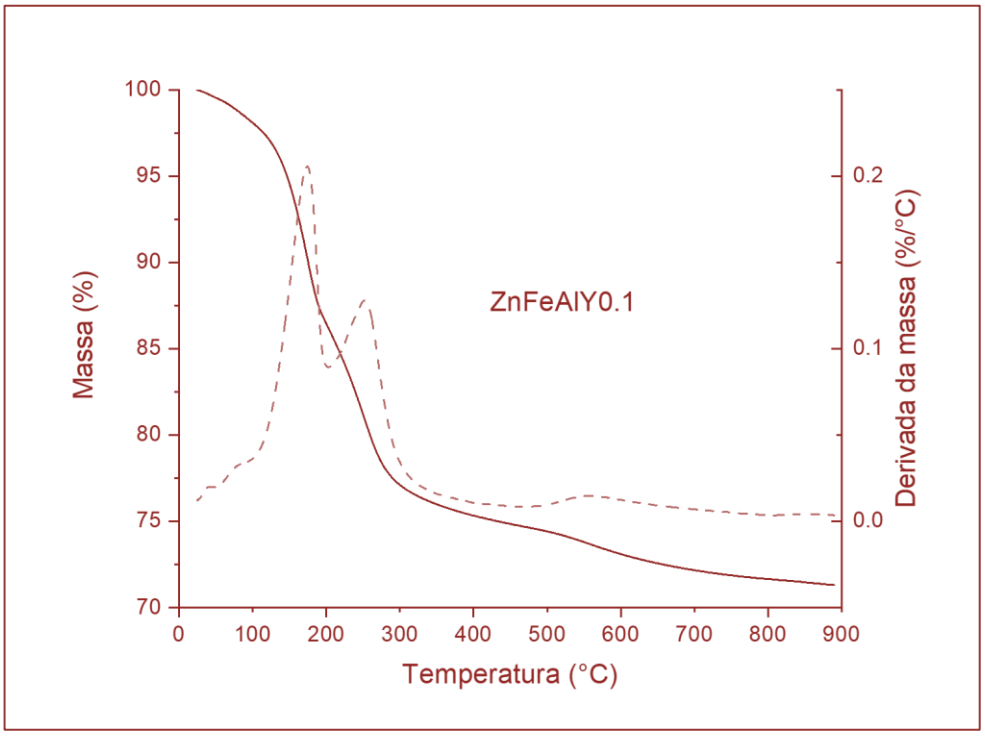
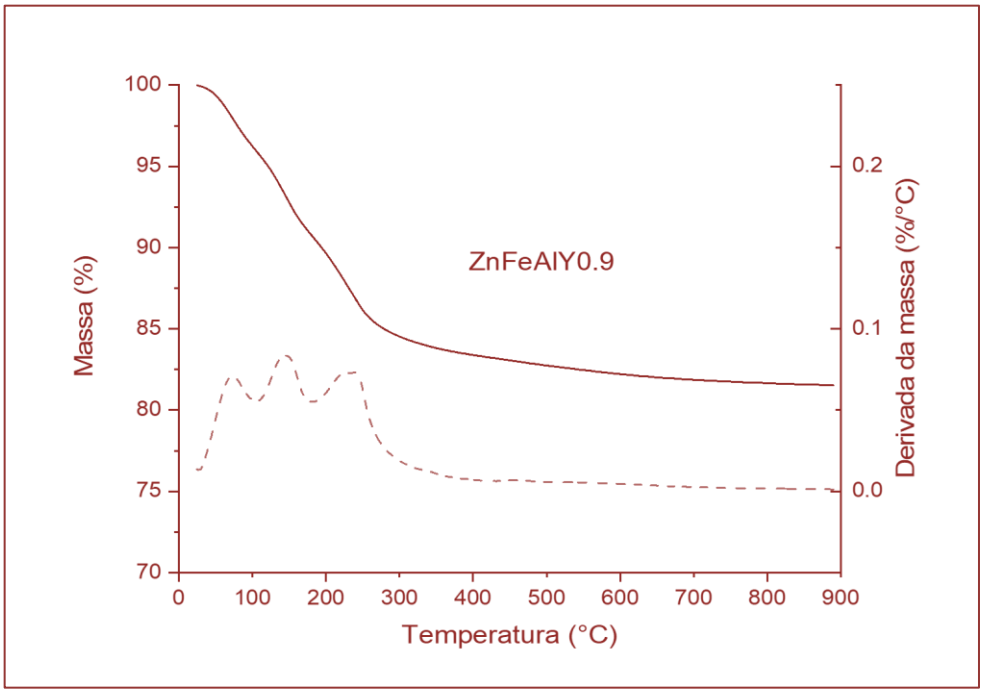


Figura 5: Curva TGA/DTG do ZnFeAlY0.9



A perda de massa que acontece durante essa análise e a calcinação pode ser representada por uma equação de decomposição do precursor nos respectivos óxidos dos metais constituintes (Equação 1). Para o cálculo das quantidades na Equação 1, considera-se o composto anidro, sendo a formação de água oriunda das hidroxilas e a de CO_2 do ânion de compensação, carbonato. O composto anidro é aquele sem água de

hidratação e adsorvida fisicamente, ele teria sua perda de massa a partir, aproximadamente, dos 200˚C. Os resultados (primeira e segunda coluna da Tabela 1) revelam que a perda de massa real, observada nesta análise, é menor que a teórica, calculada pela equação formulada, o que pode indicar que ainda há carbonato ou hidroxilas presentes na estrutura ou que a hidrotalcita pura não foi obtida, havendo a formação de outros compostos, já confirmados pela difração de raios X, no caso, o ZnO. Haja vista a identificação desse óxido, formulou-se uma nova equação de decomposição (Equação 2) considerando a existência de uma parcela de ZnO, que nas condições estudadas não perde massa. Essa parcela foi calculada de modo que a perda teórica se igualasse à real. Esse cálculo implica em um novo valor de *x*, chamado *x*' na Tabela 1 (última coluna), uma vez que o Zn utilizado não se incorpora totalmente na fase hidrotalcita. De acordo com Cavani, Trifirò e Vaccari (1991) a fase hidrotalcita pode ser observada para valores de *x* entre 0,1 e 0,5, e quando pura, apenas entre 0,2 e 0,33. Os novos valores calculados (*x*') encontram-se, na maioria dos precursores, dentro ou próximos da faixa citada. O precursor ZnFeAlY0.9, é formado predominantemente pelo ZnO, como observado na difração de raios X, o que pode estar gerando erros grandes no cálculo. Além disso, outras fases não identificadas e, portanto, não computadas podem contribuir para obtenção desse valor fora da faixa.

$$Zn_{0,8}Al_{0,2(1-y)}Fe_{0,2y}(OH)_2(CO_3)_{0,1} \rightarrow$$
$$0{,}8ZnO + 0{,}1(1-y)Al_2O_3 + 0{,}1yFe_2O_3 + 0{,}1CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$$

(Equação 1)

$$wZnO + nZn_{0,8}Al_{x'(1-y)}Fe_{x'y}(OH)_2(CO_3)_{0,1} \rightarrow$$
$$(w + n(1-x'))ZnO + n(x'/2)(1-y)Al_2O_3 + nx'y/2Fe_2O_3 + nx'/2CO_2\uparrow + nH_2O\uparrow$$

(Equação 2)

Tabela 1: Perda de massa observada e fração de cátion trivalente (x') na fase hidrotalcita dos precursores

Precursor	Perda Teórica[1] (%)	Perda real[2] (%)	*x*'
ZnAlY0	23.00	17.51	0.31
ZnFeAlY0.1	22.86	17.27	0.32
ZnFeAlY0.3	22.59	19.30	0.26
ZnFeAlY0.5	22.33	18.37	0.27
ZnFeAlY0.7	22.08	14.59	0.40
ZnFeAlY0.9	21.83	10.23	0.76

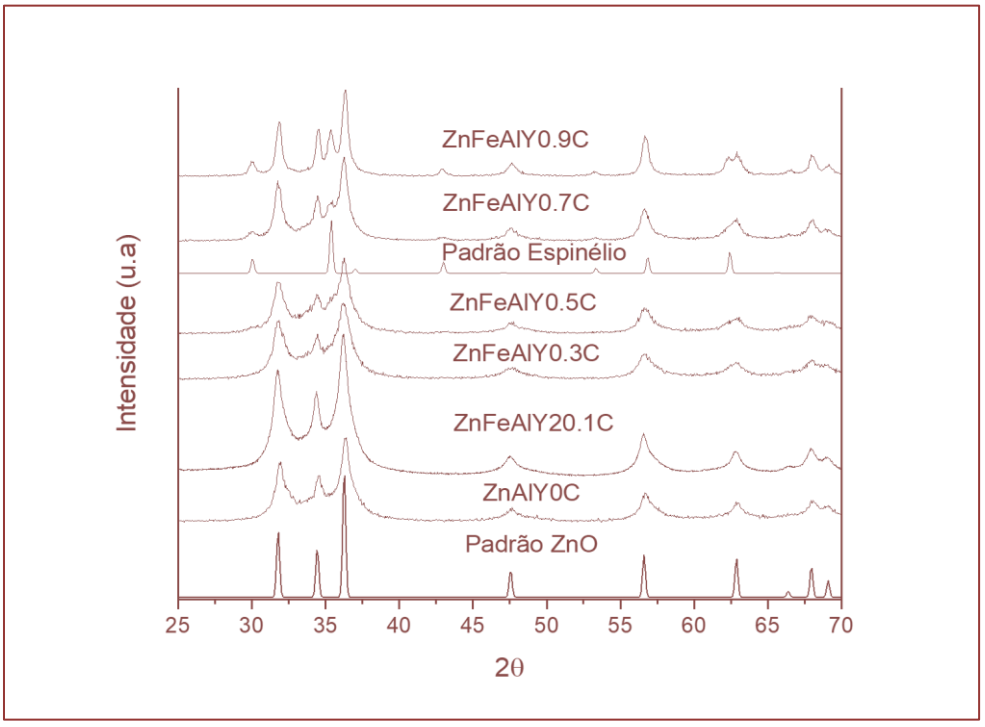
[1] Primeira hipótese, a partir da Equação 1.
[2]A perda real é igual à perda teórica com a segunda proposta de decomposição, Equação 2.

3.2. CATALISADORES

3.2.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Após a calcinação dos precursores, é esperada a formação de óxidos dos metais constituintes. Nos difratogramas, Figura 5, apenas duas fases cristalinas foram identificadas, ZnO e espinélio ($Fe_{2.962}O_4$), não sendo possível a identificação da fase contendo o alumínio. É possível também que uma pequena fração do alumínio tenha se incorporado parcialmente ao ZnO, mas ela deve ser tão pequena que não se percebe um deslocamento dos picos de difração. Além disso a região entre 30 e 40 ° sugere a presença de uma fase amorfa. O alumínio pode estar majoritariamente conformado nesta fase amorfa. À medida que se aumenta o teor de Fe, a fase do espinélio se torna mais visível como nos compostos ZnFeAlY0.5C, ZnFeAlY0.7C e ZnFeAlY0.9C.

Figura 6: Difratograma dos catalisadores e padrões do ZnO (ICSD 230510) e do espinélio (ICSD 82440)



3.2.2. ADSORÇÃO DE N_2

Os catalisadores apresentaram isotermas do tipo IV (Figura 7), característica de sólidos mesoporosos. Não foi possível a construção da isoterma para o catalisador ZnFeAlY0.3C portanto apenas calculou-se sua área específica. A Tabela 2 (última coluna) mostra que as áreas estão em torno de 70 m^2/g com uma queda considerável nos catalisadores ZnFeAlY0.7C e ZnFeAlY0.9C que talvez possa ser atribuída à presença da fase espinélio observada na difração. Vale lembrar que os precursores desses catalisadores também tiveram uma quantidade menor da fase hidrotalcita, principalmente, o catalisador ZnFeAlY0.9C, cujo precursor consistia majoritariamente de ZnO. Nas Figuras 8 e 9, apresentam-se as distribuições de tamanhos dos poros com relação ao volume e a área respectivamente.

Figura 7: Isotermas dos catalisadores

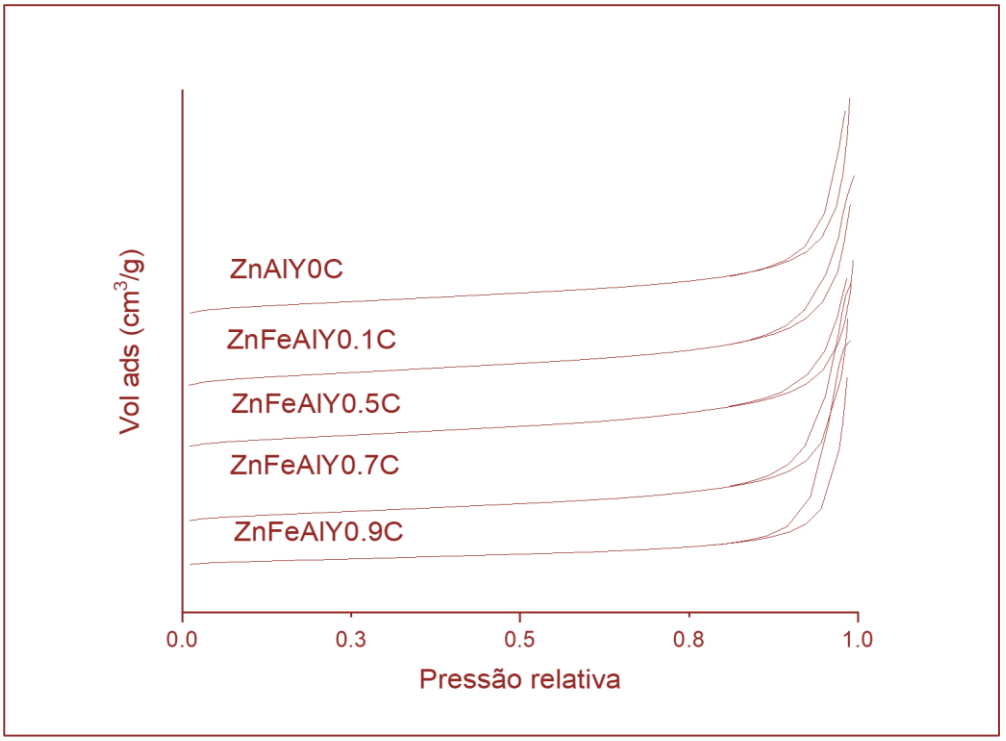


Figura 19: Distribuição de tamanho dos poros dV/dlogD dos catalisadores

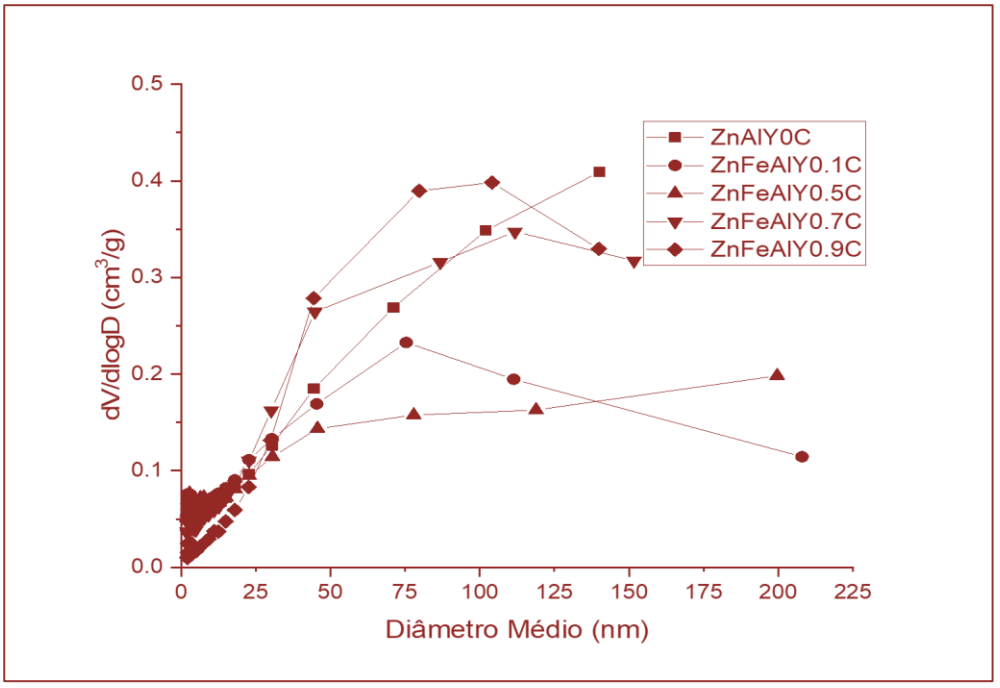
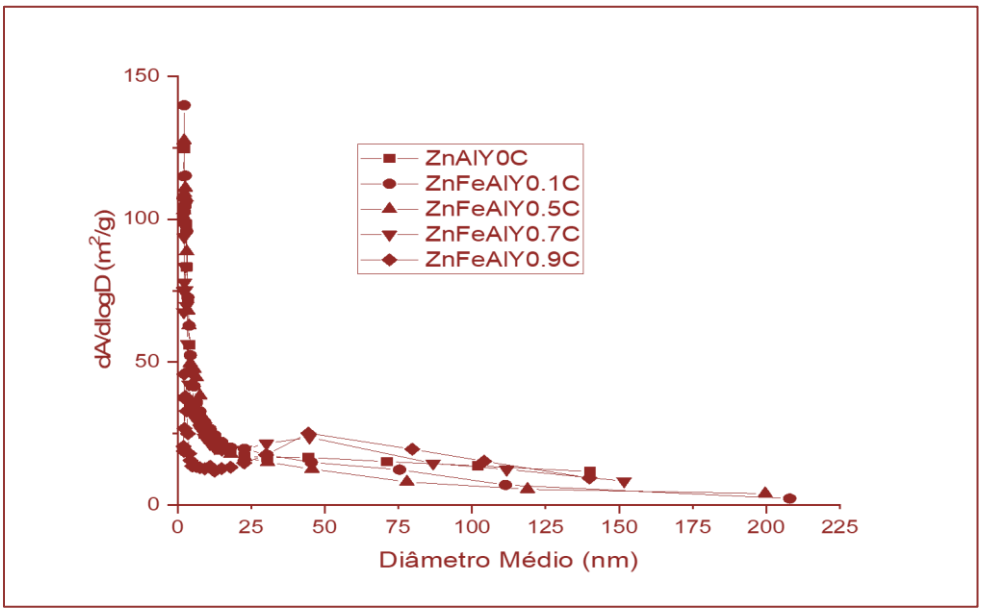


Figura 9: Distribuição de tamanho dos poros dA/dlogD dos catalisadores



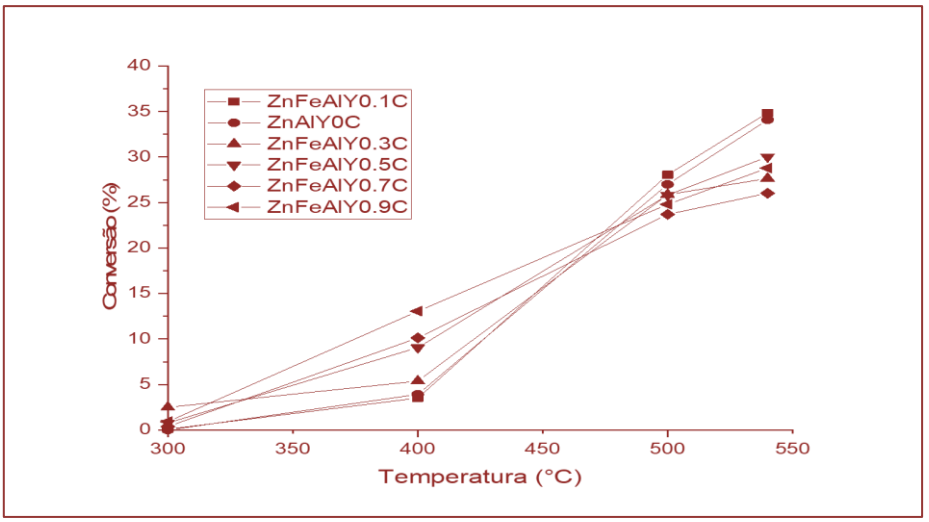
3.2.3. TESTES CATALÍTICOS

A Figura 10 apresenta o gráfico de conversão de propano contra temperatura para os catalisadores testados. Pode observar-se um aumento quase linear com os catalisadores contendo mais ferro (y = 50, 70 e 90). Já com os outros catalisadores, as conversões são baixas (< 5%) até 400 ºC, mas com um aumento acelerado na faixa de 400 a 540 ºC, atingindo até 34 % de conversão (ver Tabela 2). Na Figura 11 são exibidos os rendimentos a propeno em função da temperatura. Não há uma grande variação até 500 °C, mas entre 500 a 540ºC há um aumento significativo nos rendimentos, que atingem até 3% a 540 ˚C. Os valores de rendimento obtidos são menores que outros resultados encontrados na literatura (ÁLVAREZ *et al.*, 2018; BLANCO; CARRAZÁN; RIVES, 2008; RAFAEL, 2018; RODRIGUES, 2014; SMOLÁKOVÁ *et al.*, 2011; VALVERDE *et al.*, 2012, 2014), muito provavelmente devido à baixa seletividade observada (Tabela 2). Ademais, os resultados não seguem nenhuma tendência que possa ser relacionada à quantidade de Fe utilizada. Contudo, vale ressaltar que os catalisadores de maior rendimento são dois extremos do conjunto estudado, ZnFeAlY0.1 e ZnFeAlY0.9. O primeiro, apresenta uma pequena quantidade de Fe mas possui a maior área. Já o segundo, possui a menor área, mas a maior quantidade de Fe e mesmo assim, alcança um rendimento similar ao primeiro, o que pode indicar que o Fe tem um peso importante no resultado obtido.

Tabela 2: Conversão e seletividade a 540 ºC, e área dos catalisadores

Catalisador	Conversão	Seletividade	A_{BET}(m^2/g)
ZnAlY0C	34	5	71
ZnFeAlY0.1C	34	8	78
ZnFeAlY0.3C	27	2	67
ZnFeAlY0.5C	30	8	70
ZnFeAlY0.7C	26	5	57
ZnFeAlY0.9C	28	9	36

Figura 10: Conversão dos catalisadores da DHOP

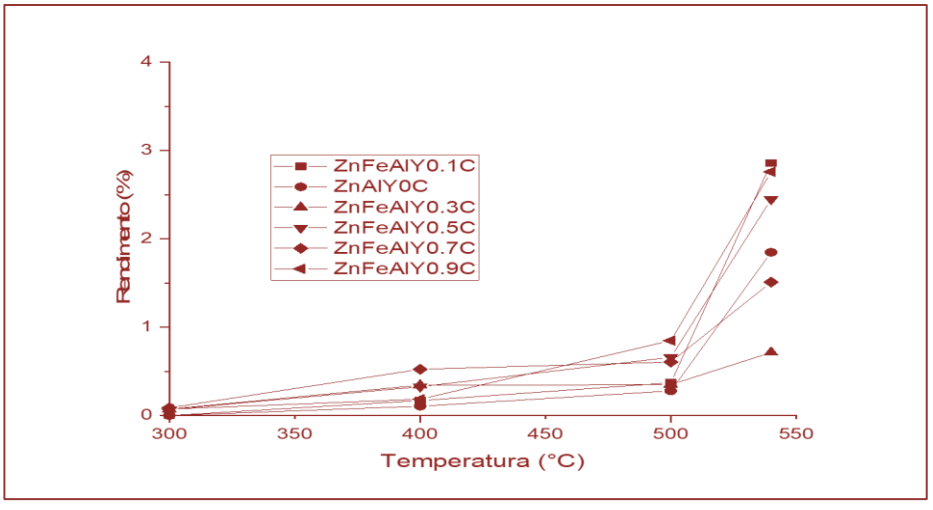


4. CONCLUSÕES

A fase hidrotalcita contendo Zn, Fe e Al foi obtida com sucesso para todos os precursores sintetizados. Contudo, houve também a presença de uma impureza de ZnO, que ia aumentando com o aumento do teor de Fe.

Todo o metal adicionado na síntese foi incorporado ao sólido, como visto na análise química. Todavia, de acordo com os dados da análise termogravimétrica e da difração de raios X, conclui-se que uma parte desses metais não se incorporou à estrutura desejada (hidrotalcita). Isto conduz à obtenção de um valor limite para o parâmetro *a* da célula unitária da fase hidrotalcita. A fração de Fe (ou Al) pode ser o motivo do ocorrido, já que é a única variável modificada no conjunto de experimentos. Entretanto, não se encontrou o Fe (ou Al) em nenhuma outra fase. Por outro lado, o Zn presente na hidrotalcita também afeta este parâmetro da célula unitária e, como ele se encontra presente em outra fase, isto indicaria que a hidrotalcita ficaria com uma fração de cátions trivalentes (*x*) maior que a esperada. O infravermelho confirma a presença de carbonato como ânion de compensação, porém a maioria dos precursores também possui nitrato em pequenas quantidades, o que significa que a lavagem não foi suficiente ou é incapaz de removê-lo completamente dos sólidos.

Figura 11: Rendimento dos catalisadores da DHOP



Os catalisadores consistem basicamente de mistura de ZnO, espinélio (ZnFeAlY0.7 e ZnFeAlY0.9) e uma parcela de material amorfo. A fase contendo alumínio não foi identificada, mas acredita-se que o elemento possa estar contido nas demais fases, principalmente na amorfa. Os catalisadores tiveram rendimentos menores que 3% devido à baixa seletividade ao propeno (< 10 %). No geral, a áreas dos catalisadores ficaram em torno de 70 m^2/g, porém os catalisadores com maior conteúdo de Fe apresentaram valores menores, 57 e 36 m^2/g, para os catalisadores ZnFeAlY0.7C e ZnFeAlY0.9C respectivamente. Vale ressaltar que os catalisadores que obtiveram os melhores rendimentos estão nos extremos, um que tem maior área e menores conteúdos de Fe (ZnFeAlY0.1C), enquanto o outro tem a menor área e o maior teor de Fe (ZnFeAlY0.9C), o que significar que esse elemento tem um papel importante na reação testada.

AGRADECIMENTOS

À FAPERJ pelo apoio financeiro durante todo o mestrado em plena pandemia. Ao CNPq, pelo apoio financeiro (Projeto 426600/2018-5).

Aos Laboratórios de Multiusuários do IQ-UFRJ e do IQ-UERJ pelas análises de DRX. Ao Laboratório de Catálise Heterogênea do Instituto de Química da UFRJ pela análise de BET. Ao Laboratório de Espectrometria Atômica e Molecular e Métodos de Separação da UERJ pela análise química.

REFERÊNCIAS

[1] AGUILERA, Luis Jacobo; PALACIO, Luz Amparo; FARO, Arnaldo C. Synthesis of NiAl layered double hydroxides intercalated with aliphatic dibasic anions and their exchange with heptamolybdate. Applied Clay Science, v. 176, n. March, p. 29–37, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.021>.

[2] ÁLVAREZ, Mayra G. et al. Propane oxidative dehydrogenation over V-containing mixed oxides derived from decavanadate-exchanged ZnAl–layered double hydroxides prepared by a sol–gel method. Comptes Rendus Chimie. [S.l: s.n.]. , 2018

[3] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA E PETROQUÍMICA. O desempenho da indústria química brasileira em 2020. Disponível em: <http:// www.abiquim.org.br>. Acesso em: 01 ago 2020

[4] BARRET, Eliot P; JOYNER, Leslie G; HALENDA, Paul P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. Journal of the American Chemical Society, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

[5] BLANCO, S.; CARRAZÁN, S. R.G.; RIVES, V. Oxidative dehydrogenation of propane on Mg-V-Al mixed oxides. Applied Catalysis A: General, v. 342, n. 1–2, p. 93–98, 2008.

[6] BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Panorama do Refino e da Petroquímica no Brasil. Disponível em: <http:// www.epe.gov.br>. Acesso em: 01 ago 2021

[7] CAVANI, F.; BALLARINI, N.; CERICOLA, A. Oxidative dehydrogenation of ethane and propane: How far from commercial implementation? Catalysis Today, v. 127, n. 1–4, p. 113–131, 2007.

[8] CAVANI, F.; TRIFIRÒ, F.; VACCARI, A. HYDROTALCITE-TYPE ANIONIC CLAYS: PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATIONS. Catalysis Today, v. 11, p. 173–301, 1991.

[9] GAMBO, Yahya et al. Catalyst design and tuning for oxidative dehydrogenation of propane – A review. Applied Catalysis A: General, v. 609, n. July 2020, p. 117914, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117914>.

[10] HALLAM, H. E. Infrared and Raman spectra. Royal Institute of Chemistry, Reviews, Reviews, v. 1, p. 39–61, 1968.

[11] KHITOUS, Mohamed; SALEM, Zineb; HALLICHE, Djamila. Sorption of Cr(VI) by MgAl-NO3 hydrotalcite in fixed-bed column: Experiments and prediction of breakthrough curves. Korean Journal of Chemical Engineering, v. 33, n. 2, p. 638–648, 2016.

[12] LIDE, David R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005. 2005. Disponível em: <http://www.hbcpnetbase.com>.

[13] LIMA, Stevie Hallen. Produção Direta de DME a Partir de Gás de Síntese em Sistema Catalítico Misto. Tese de Doutorado, 2014.

[14] MANNEPALLI, Lakshmi Kantam et al. Synthesis of substituted guanidines using Zn-Al hydrotalcite catalyst. Journal of Chemical Sciences, v. 125, n. 6, p. 1339–1345, 2013.

[15] MUTHUKUMARAN, S.; GOPALAKRISHNAN, R. Structural, FTIR and photoluminescence studies of Cu doped ZnO nanopowders by co-precipitation method. Optical Materials, v. 34, n. 11, p. 1946–1953, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2012.06.004>.

[16] NYQUIST, Richard A.; KAGEL, Ronald O. Infrared Spectra of Inorganic Compounds. Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts, p. 1–18, 1971.

[17] PASTOR, Adrián et al. Effects of Fe3+ substitution on Zn-Al layered double hydroxides for enhanced NO photochemical abatement. Chemical Engineering Journal, v. 387, n. December 2019, p. 124110, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124110>.

[18] PILLAI, Parwathi; DHARASKAR, Swapnil; KHALID, Mohammad. Optimization of fluoride removal by Al doped ZnO nanoparticles using response surface methodology from groundwater. Chemosphere, v. 284, n. February, p. 131317, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131317>.

[19] RAFAEL, Thiago fagundes. Obtenção de óxidos mistos de Mg e Al a partir de hidróxidos duplos lamelares, impregnados com Cu, Ni, Mo e V, como catalisadores para reação de desidrogenação oxidativa do propano. Dissertação de mestrado, 2018.

[20] RODRIGUES, Renata Maria de Lima. Síntese , caracterização e aplicações na desidrogenação oxidativa de propano de materiais tipo hidrotalcita Ni-Mg-Al com diferentes ânions de compensação. Dissertação de mestrado, 2014.

[21] SMOLÁKOVÁ, Lucie et al. Activity of the Ni-Al mixed oxides prepared from hydrotalcite-like precursors in the oxidative dehydrogenation of ethane and propane. Topics in Catalysis, v. 54, n. 16–18, p. 1151–1162, 2011.

[22] TOLSTOY, V. P. et al. Direct synthesis of Ni2Al(OH)7-x(NO3)x·nH2O layered double hydroxide nanolayers by SILD and their capacitive performance. Materials Letters, v. 139, n. 3, p. 4–6, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2014.09.134>.

[23] VALVERDE, Julian Antonio et al. Decavanadate-intercalated Ni-Al hydrotalcites as precursors of mixed oxides for the oxidative dehydrogenation of propane. Catalysis Today, v. 192, n. 1, p. 36–43, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.043>.

[24] VALVERDE, Julian Antonio et al. V-Mg-Al catalyst from hydrotalcite for the oxidative dehydrogenation of propane. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, v. 111, n. 2, p. 679–696, 2014.

[25] ZENG, Hong yan et al. Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil. Fuel, v. 87, n. 13–14, p. 3071–3076, 2008.

Capítulo 8

Comparação entre a síntese de hidrochar e ativação com CO_2 supercrítico utilizando resíduo agroindustrial para remoção de contaminante orgânico de solução aquosa

Matias Schadeck Netto
Isadora Argenta Preigschadt
Raíssa da Cunha Bevilacqua
Bárbara Vargas da Rosa
Diovani Leindecker Rossatto
Anelise Hoch Paschoalin de Oliveira
Evandro Stoffels Mallmann
Edson Luiz Foletto
Guilherme Luiz Dotto

Resumo: Neste trabalho foram sintetizados dois adsorventes a partir da casca de banana: um hidrochar e um material ativado fisicoquimicamente com CO_2 supercrítico para adsorção de fucsina básica. O material ativado com CO_2 supercrítico apresentou melhor capacidade de adsorção, sendo q_e de 188 mg g^{-1}. O modelo de Freundlich melhor descreveu as isotermas, sugerindo que a adsorção ocorreu em multicamadas. Desse modo, a utilização de CO_2 supercrítico é favorável para modificação de resíduos agroindustriais aplicados à remoção de contaminantes orgânicos em solução aquosa.

1. INTRODUÇÃO

Os biossorventes constituem uma grande parcela dos estudos adsortivos, devido a sua grande abundância e baixo custo. Porém, devido suas propriedades estruturais, geralmente apresentam baixa capacidade de adsorção. Desse modo, modificações na estrutura do material podem promover uma melhora na eficiência de remoção dos contaminantes (Salleh et al 2011). Desse modo, o objetivo desse trabalho consistiu em comparar a capacidade de adsorção de um resíduo agroindustrial (casca de banana) modificado de duas formas: através da síntese um hidrochar, e utilização de dióxido de carbono (CO_2) supercrítico para ativação físico-química.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia de síntese do hidrochar a partir da casca de banana utilizando ácido fosfórico, foi realizada de acordo com Zhou *et al.* (2017). Para a ativação da casca de banana através de CO_2 supercrítico, inicialmente 5 g de casca foram colocadas em uma solução 30% em massa de ácido fosfórico (1:10) sob agitação durante duas horas, em seguida a solução foi acondicionada em um reator de aço inox, a pressão de 80 bar e temperatura 50 °C em meio ao CO_2 em estado supercrítico, por mais 2 horas. Ao final do processo, o material foi lavado com água destilada até pH neutro.

Ambos os adsorventes foram caracterizados de acordo os grupos funcionais presentes utilizando espectrofotometria no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As estruturas morfológicas foram caracterizadas utilizando microscopia eletrônica de varredura e a cristalinidade do material foi evidenciada por Difração de Raio-X.

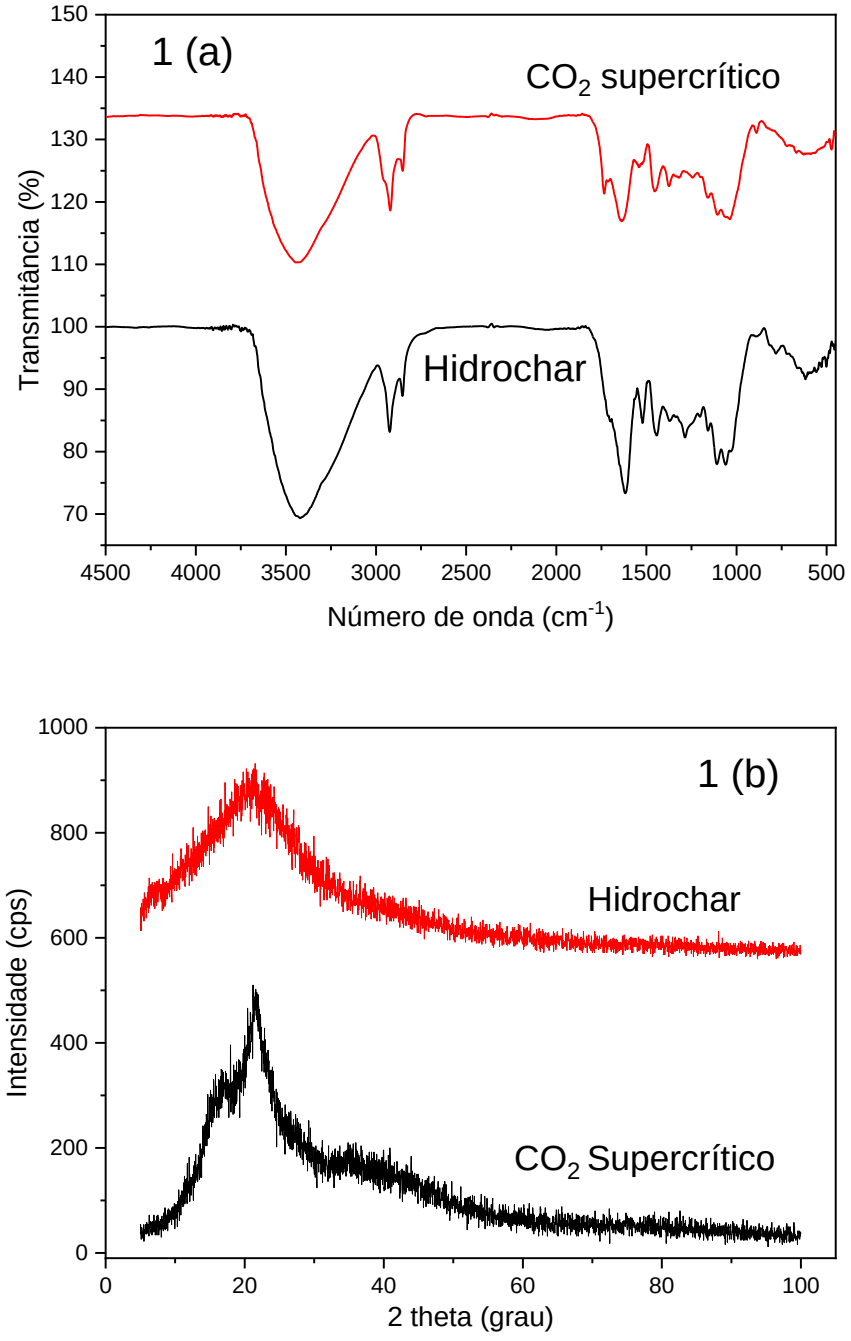
Para verificar qual o melhor método de modificação da casca de banana, isotermas de adsorção foram utilizadas, com concentrações iniciais do corante fucsina básica de 25, 50, 75, 100 e 150 mg L-1, tempo de 4 horas, temperatura ambiente, dosagem de adsorvente de 0,5 g L^{-1} e pH de solução. Ao final dos experimentos as amostras foram centrifugadas e tiveram a concentração residual de corante determinada por espectrofotometria. Os modelos de Freundlich e Langmuir foram utilizados para descrever as isotermas (Ruthven, 1984).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO

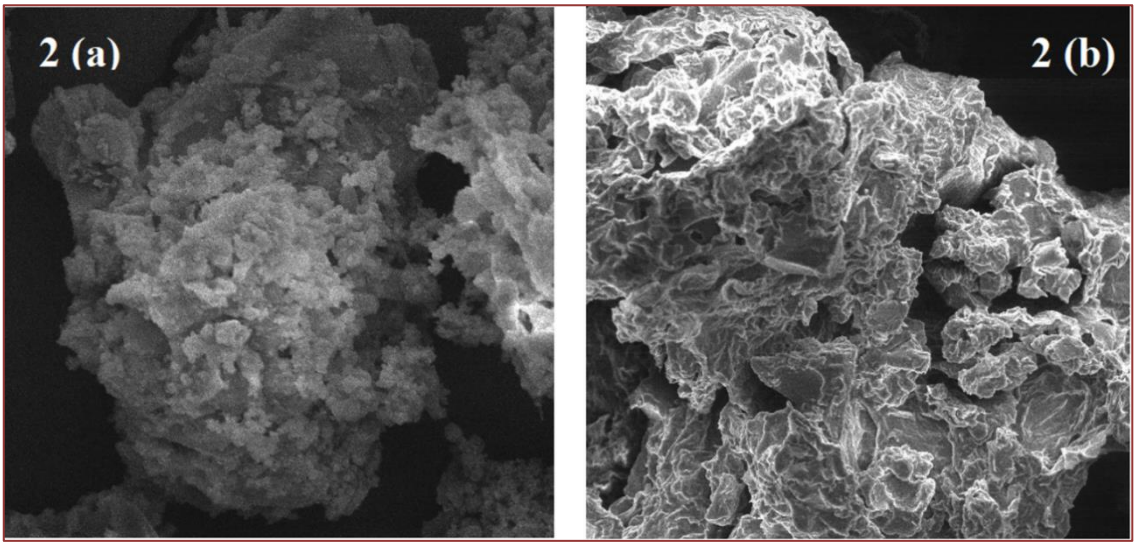
Os resultados do FTIR do hidrochar da literatura e da casca modificada por supercrítico são mostrados nas figuras 1 (a). Ambos os espectros são semelhantes, uma vez que ambos são formados a partir da mesma biomassa (casca de banana) e o mesmo ativador (ácido fosfórico). Nos espectros a banda em torno de 3400 cm^{-1} é devido a flexão da ligação O-H. A banda em 2900 cm^{-1} é atribuída ao grupamento CH_3 em ácidos carboxílicos e a banda em 1700 cm^{-1} é devida a vibração de flexão da ligação C=O (Zhou et al., 2017). A banda em 1460 cm^{-1} pode ser devido à vibração aromática da lignina. Bandas no número de onda 1288 e 1364 cm^{-1} podem ser atribuídos à flexão da ligação C-H da celulose (Deshmukh et al., 2017). O DRX de ambos os materiais é mostrado na figura 1 (b). O hidrochar apresenta estrutura amorfa, devida a ampla faixa de reflexão de 10 a 30° 2 theta, característica de resíduos lignocelulósicas (Georgin et al., 2019). No difratograma da casca de banana modificada no supercrítico percebe-se a presença de um pequeno pico cristalino, o qual pode ser devido à presença de celulose cristalina, melhor exposta, devido à abertura dos poros no processo de ativação por CO_2 supercrítico.

Figura 1 – (a) espectro FTIR para os adsorventes (b) difratograma dos adsorventes



A microscopia eletrônica de varredura do hidrochar é mostrado na figura 2 (a) e na figura 2 (b) é trazido o MEV da casca ativada com CO_2 supercrítico. Pela análise das figuras é nítida a diferença morfológica dos materiais, uma vez que o hidrochar apresenta estrutura mais compactada, enquanto a casca ativada com CO_2 supercrítico apresenta uma estrutura mais porosa, com uma rugosidade mais acentuada, favorável à adsorção.

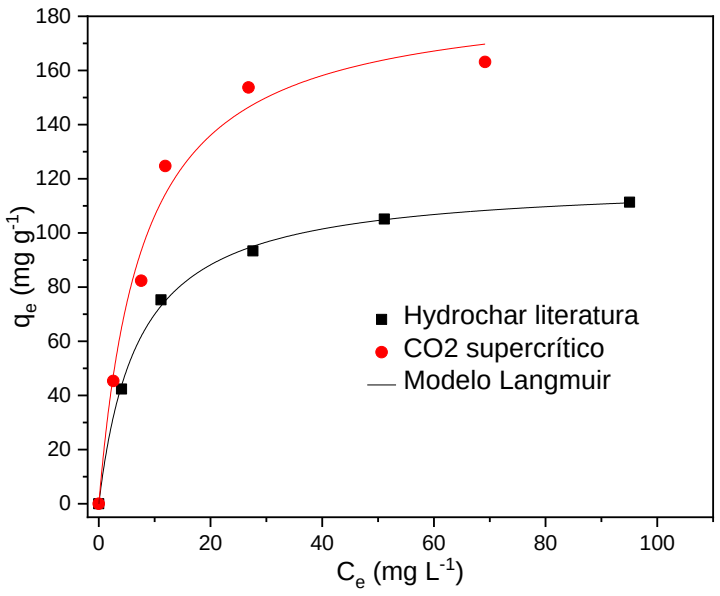
Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura (a) hidrochar e (b) CO2 supercrítico



3.2. EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção para o Hidrochar e a casca modificada por CO_2 supercrítico são mostradas na figura 3. O modelo de Langmuir melhor descreveu as isotermas de adsorção, tendo um R^2 de 0,99 e 0,98 para as isotermas do hidrochar e do CO_2 supercrítico respectivamente, enquanto que para o modelo de Freundlich os R^2 encontrados foram de 0,97 e 0,93 respectivamente. O erro médio relativo do modelo de Langmuir também foi menor, sendo 1,39 e 5,81 para as isotermas do hidrochar e do CO_2 supercrítico respectivamente, enquanto que para o modelo de Freundlich, o EMR (%) encontrado foi de 8,66 e 15,1. A capacidade máxima de adsorção do material ativado com CO_2 supercrítico foi de 188 mg g^{-1}, enquanto que para o hidrochar foi de 119 mg g^{-1}.

Figura 3 – Isotermas de adsorção de fucsina básica pelo hidrochar e casca de banana ativada com CO_2 supercrítico



4. CONCLUSÃO

A partir dos dados apresentados, pode-se concluir que a utilização de CO_2 supercrítico na ativação da casca de banana é mais eficiente na remoção de um contaminante orgânico, do que o hidrochar reportado na literatura. Ambos os adsorventes apresentam composição química semelhante, porém uma leve diferença em sua cristalinidade é observada. O modelo de Langmuir melhor descreveu os dados experimentais, obtendo-se uma capacidade máxima de adsorção de 188 mg g^{-1} para o material sintetizado com CO_2 supercrítico. Desse modo, a utilização de um resíduo agroindustrial, ativado mediante utilização de CO_2 supercrítico pode ser considerado um adsorvente em potencial para remoção de corantes em solução aquosa.

REFERÊNCIAS

[1] DESHMUKH, P. D., KHADSE, G. K., SHINDE, V. M., LABHASETWAR, P., Cadmium removal from aqueous solutions using dried banana peels as an adsorbent: kinetics and equilibrium modeling. J Bioremediat. Biodegrad., v. 8, p. 2-7, 2017.

[2] GEORGIN, J., FRANCO, D. S., DRUMM, F. C., GRASSI, P., SCHADECK NETTO, M., ALLASIA, D., DOTTO, G. L., Paddle cactus (Tacinga palmadora) as potential low-cost adsorbent to treat textile effluents containing crystal violet. Chem. Eng. Commun., p.1-12, 2019

[3] RUTHVEN, D. M. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes (1st ed.). New York: Wileys.

[4] SALLEH, M. A. M., MAHMOUD, D. K., KARIM, W. A. W. A., IDRIS, A., Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. Desalination, v. 280, p. 1-13, 2011.

[5] ZHOU, N., CHEN, H., FENG, Q., YAO, D., CHEN, H., WANG, H., ZHOU, Z., LI, H., TIAN, Y., LU, X., Effect of phosphoric acid on the surface properties and Pb (II) adsorption mechanisms of hydrochars prepared from fresh banana peels. J. Clean. Prod., v. 165, p. 221-230, 2017.

Capítulo 9

Síntese verde, ultrarrápida e avaliação adsortiva de compósito filtrante, sistema carvão/CeO_2 (0, 1,10 e 20% de CeO_2), a partir de resíduo agroindustrial (Coccos nucifera L.), frente a contaminantes emergentes

Carlos Christiano Lima dos Santos
Poliana Sousa Epaminondas Lima
João Jarllys Nóbrega de Souza
Taina Souza Silva
Ana Sabrina Barbosa Machado
Fabio Correia Sampaio

Resumo: A água é um elemento fundamental para a manutenção de vida no planeta. Porém, com o crescimento e desenvolvimento da humanidade, é notável o aumento da demanda e da contaminação dos corpos hídricos. De origem natural e antropogênica, os contaminantes emergentes são compostos de baixa biodegradabilidade de difícil remoção/degradação por métodos convencionais no tratamento de efluentes. Neste estudo, utilizando um processo de química suave, verde e ultrarrápida, via hidrotérmica assistida por micro-ondas; e, que preparou-se nanoestruturas de óxido de cério (VI) (céria, CeO_2) e seus compósitos (carvão ativado/CeO_2 com 0%, 1%, 10% e 20% de CeO_2), utilizando coco (*Coccus nucifera* L.) partindo do resíduo agroindustrial do semiárido paraibano. Todas as sínteses foram realizadas a 120°C, com diferentes intervalos de tempo (1, 5, 15, 30 e 60 minutos) para a obtenção do CeO_2; e com intervalo de 30 minutos para a produção dos compósitos (Sistema carvão ativado/CeO_2). As propriedades estruturais, termodinâmicas, morfológicas e adsortivas (flúor) foram analisadas por difração de raios-X (XRD), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), espectroscopia de infravermelho (IR), método de adsorção BET e microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A fase do óxido de cério foi determinada por análise de XRD e a presença de deposição de compósito foi confirmada por análise de EDX. Os resultados do BET mostraram a melhor área superficial para a céria sintetizada em cinco minutos, justificando sua escolha para a produção de compósitos. Testes adsortivos iniciais, em escala laboratorial, realizados com contaminantes emergentes a base de fluoretos, demonstraram satisfatória ação adsortiva dos compósitos sintetizados. Estes testes preliminares demonstraram a potencial utilização destes materiais como uma alternativa viável, de baixo custo e ambientalmente adequada, na redução destes contaminantes emergentes em recursos hídricos.

Palavras-chave: biotecnologia, sustentabilidade, água.

1. INTRODUÇÃO

A água é um elemento fundamental para a manutenção de vida no planeta e para preservação dos ecossistemas (WOLKMER; PIMMEL, 2013). Ela possui inúmeras aplicações essenciais em um amplo espectro de atividade humanas, como por exemplo no abastecimento doméstico e público; além dos usos agrícolas e industriais; produção de energia elétrica e as atividades de lazer e recreação (FRANÇA *et al.,* 2019).

No entanto, com o crescimento e desenvolvimento da humanidade, é notável o aumento da demanda e da contaminação dos corpos hídricos. Nessa conjuntura, é perceptível a importância da preservação da água disponível, visto que a sua contaminação configura-se como um imenso desafio a ser enfrentado, pois quando contaminada, a qualidade e as características do recurso se modificam e o mesmo pode se tornar danoso, afetando por exemplo o solo, fauna, flora e deixar de apresentar-se disponível ao consumo (JÁCOME, 2016).

Uma classe de contaminantes que foram evidenciadas nas últimas décadas foram os contaminantes emergentes. Estes são constituídos por centenas de compostos que estão sendo identificados no ar, solo e água podendo ser provenientes das ações humanas (como em efluentes agrícolas, domésticos, industriais etc), e também de incidência natural (como exemplo, os presentes em diferentes espécies de plantas). Mesmo ocorrendo em concentrações muito baixas, vários efeitos são conferidos à sua exposição crônica (MONTAGNER *et al.,* 2017).

Os compostos fluoretados são considerados como contaminantes emergentes. Embora os inúmeros benefícios do flúor sejam conhecidos desde o século passado quando a literatura já mencionava a existência de uma relação entre os índices naturais de flúor (teores residuais) nas águas de abastecimento e a redução dos níveis de cárie dentária em crianças e de algumas comunidades (SHINZATO et al., 2018; KIMAMBO et al., 2019). No entanto, a presença do excesso de íons fluoretos pode causar de fluorose dentário e óssea. No esmalte dentário, concentrações de flúor acima de 1,5 ppm, clinicamente, provoca a formação de manchas esbranquiçadas opacas ou escurecidas. O esmalte dentário nos casos mais severos ($[F^-]$ acima de 3 ppm) pode se tornar quebradiço e provocar fraturas nos dentes, impossibilitando o indivíduo de se alimentar (SAMPAIO et al.,1997; MARTINS et al., 2012).

Atualmente, houve um aumento do consumo de produtos provenientes do coco em consequência da tendência da adoção de um estilo de vida mais saudável (BRAINER, 2019), e isso acabou contribuindo para a expansão do agronegócio do coco verde, especialmente na região nordeste do Brasil, gerando divisas, emprego e renda (NUNES et al. 2020), contudo também promoveu uma expressiva geração de resíduos, de origem agrícola e urbana, acarretando impactos econômicos e sociais negativos em algumas áreas do país (NUNES et al., 2020).

Desse modo, uma saída para esse cenário é encontrada através da reciclagem e do reaproveitamento desse material para diversos fins (CAVALCANTE, 2018). A reutilização desses resíduos tem recebido grande relevância (YOSHIMURA, et al., 2008) e como exemplo tem-se a produção de carvão vegetal e de bio-óleo (PAZ et al., 2017; CAVALCANTE, 2018).

Inúmeras metodologias de sínteses dos carvões vegetais, química e/ou fisicamente, convencionais ou não, estão sendo estudadas, em que as características lignocelulósicas dos precursores têm papel importante para propiciar a versatilidade e a seletividade dos íons necessárias na construção de um adsorvente (PAZ et al., 2017, AO et al., 2018; AZZAZ et al., 2020).

O carvão ativado é constituído uma substância rica em carbono, e dispões de uma estrutura com elevada porosidade, e esta lhe confere uma alta área superficial, propiciando a adsorção de moléculas na fase líquida e gasosa (GRATUITO *et al.*, 2007). Em vista disso, existe uma busca progressiva de materiais alternativos de menor custo com capacidade de uso na produção de carvão ativado, como por exemplo: sabugo de milho; *resíduo* fibroso de cana-de-açúcar; sementes e cascas de frutas; borra de café e o endocarpo do coco; em que estes estão sendo muito utilizados em várias pesquisas para produção do mesmo (SANTOS, 2012).

Na atualidade, há um aumento da preocupação global pelo desenvolvimento e aplicações de processos limpos que atendam uma ideologia ambientalmente sustentável. Dentro dessa perspectiva, o uso das nanopartículas, por exemplo, as nanoestruturas de óxidos metálicos, estão recebendo uma atenção considerável em virtude de propriedades como dimensões nanométricas; elevada relação de suas áreas superficiais e seus respectivos volumes; versatilidade morfológica; excelentes propriedades magnéticas e grande biocompatibilidade (KHANDARE, et al., 2019).

Um processo viável e um dos mais promissores para a eficaz preparação de vários óxidos metálicos cristalinos homogêneos; com elevada pureza; com formas submicrométrica e nanométrica bem definidas; com redução de impurezas e obtidos sob regime ordinário de temperatura (≤ 300°C) é o método hidrotermal; apesar de exigir, em inúmeros casos, grandes intervalos de tempo de síntese. Os materiais sintetizados por esse método, apresentam uma série de vantagens em relação à outras técnicas, tais como, tamanho e morfologia controláveis, menor custo, baixa temperatura de síntese, papeis chave nas propriedades de nanopartículas (ZHANG et al., 2018).

Um tipo de óxido desenvolvido por meio da técnica mencionada, foi o óxido de cério, nano estruturado, em que a ureia, em meio alcalino (NaOH), foi utilizada como estratégia para promover a rápida cinética de cristalização das nano estruturas de óxido de cério (IV), dentro de um breve período tempo da reação (CHAVHAN et al., 2020). Com base no processo hidrotermal, na síntese de nanotubos de CeO_2, notou-se que o processo de dissolução-recristalização foi acelerado devido às condições do meio (pH alcalino, altas temperatura e pressão), contribuindo com o processo de amadurecimento de Ostwald (processo de coalescência) como elemento determinante na produção dessas nanoestruturas (ZHANG et al., 2018).

Em relação ao desempenho do processo hidrotérmico, há limitação que é atribuída a baixa velocidade de cristalização em temperaturas inferiores a 300ºC (adequação a processos envolvendo a "química verde"). Todavia, pode-se aumentar a cinética da reação, em virtude da combinação das energias de micro-ondas ao processo hidrotermal, dando origem a uma nova estratégia de síntese: o processo Hidrotermal de Micro-ondas (YOSHIMURA, 2008; CHAVHAN et al., 2020).

O processo hidrotermal de micro-ondas surgiu como uma alternativa de ampla viabilidade para a produção nanomateriais em razão da simplicidade de síntese, condições verdes ou sustentáveis de processo, utilizando-se de um sistema fechado (isolado) com baixos consumo de energia e patamares de temperaturas. O aquecimento por micro-ondas, através de método hidrotérmico, está associado aos efeitos de orientação de crescimento das partículas, condição importante na composição de nanodispositivos (YOSHIMURA et al. 2008).

Dessa forma, a literatura tem mencionado alternativas mais limpas de síntese, envolvendo o uso das radiações de micro-ondas em reações hidrotermais, tanto para os processos de pirólise quanto para a ativação de carvões ativados (AO et al., 2018; RAZNA et al., 2020), em que os produtos formados apresentam boa versatilidade e seletividade dos íons suportados em suas estruturas, maior seletividade quanto aos tipos de moléculas ancoradas nas superfícies de interesses (grupos ativos), maior cinética de reativação dos carvões e maior eficiência catalítica do produto, adequando-o a um agente poluente específico (BAYTAR et al., 2018; RAZNA et al., 2020).

Diante desse contexto, o presente estudo teve como objetivo produzir as nanoestruturas de óxido de cério (IV) com seus diferentes tempos de síntese (1, 5, 10, 30, 60 minutos), em condições suaves de síntese (T=120°C), produzindo compósitos, carvão ativado/ nano materiais de CeO_2, a partir do endocarpo de coco (0, 10 e 20% de CeO_2); todos por processo hidrotermal de micro-ondas, avaliando o potencial filtrante frente a contaminantes emergentes (Flúor).

2. METODOLOGIA

Os reagentes utilizados para a síntese das nanoestruturas de óxido de cério (IV) e do compósito carvão/ CeO_2 são listados na Tabela 1, com suas respectivas características.

Tabela 9 - Reagentes utilizados nas sínteses das nanoestruturas de óxido de cério (IV), do carvão puro e do compósito carvão/ CeO_2

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza(%)
Sulfato de Cério anidro	$Ce(SO_4)_2.4H_2O$	Merck	P.A.
Hidróxido de Sódio	Na(OH)	Vetec	P.A.
Endocarpo de coco		Dinococo	

Fonte: Santos (2021, p. 45).

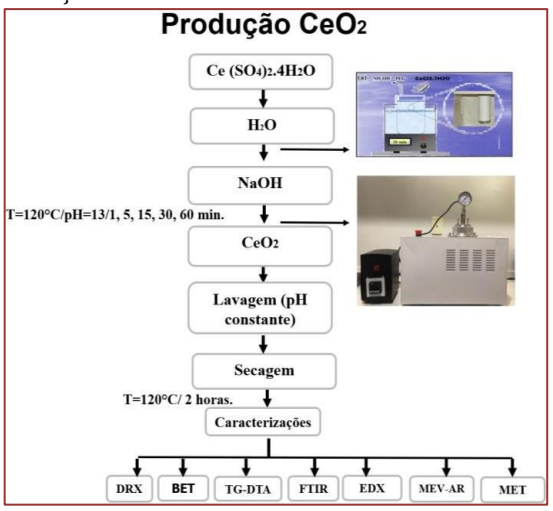
2.1. PREPARAÇÃO DE NANOESTRUTURAS

Com o intuito principal de fornecer os precursores e os respectivos parâmetros analíticos para a condução segura da produção dos compósitos de interesse (sistema carvão/CeO_2), utilizaram-se as nanopartículas de céria (CeO_2) como matéria-prima de partida para a produção dos compósitos, evitando o efeito de ânions interferentes que poderiam interferir nos processos adsortivos dos ânions de flúor.

Na reprodução das nanopartículas dissolveu-se 0,025 mol de sulfato de cério em 100 mL de água destilada, alcalinizando o meio (valor de pH 13 para NaOH, 4mol.L^{-1} (P.A.), e submetendo a solução sob agitação por 15 min, até completa dissolução dos reagentes precursores. Em seguida, cada mistura reacional foi transferida para a autoclave de teflon, hermeticamente selada, e encaminhada para tratamento hidrotérmico sob ação de microondas (reator modelo HMO 200 I9TEC), em condições pré-determinadas (2,45 GHz, com uma potência máxima de 1200 W). Todas as sínteses foram submetidos a condições suaves, atendendo aos pré-requisitos da química verde (120°C), utilizando intervalos de tempo de 1, 5, 15, 30 e 60 minutos, com uma taxa de aquecimento fixada em 10°C/min.

O resultado foi um precipitado de cor mostarda, com partículas muito finas, coletadas e lavadas com água deionizada até pH constante (geralmente em torno do valor 7). Posteriormente a estas operações, as amostras foram tratadas termicamente, em estufa, em temperatura de 120 ºC por um intervalo de tempo de 2 horas. Nas etapas seguintes, o material foi macerado, peneirado (malha de 200 mesh) e encaminhado para as devidas caracterizações (Figura 1).

Figura 1- Representação das rotas de sínteses das Nanoestruturas de CeO2



Fonte: Santos (2021, p. 47)

Após a verificação do conjunto de análises, selecionou-se as nanopartículas de céria utilizadas na formação dos compósitos. As amostras foram aquelas com tempo de síntese de 5 minutos e áreas superficiais de 261 m^2/g, representando a melhor relação custo benefício em termos destas propriedades.

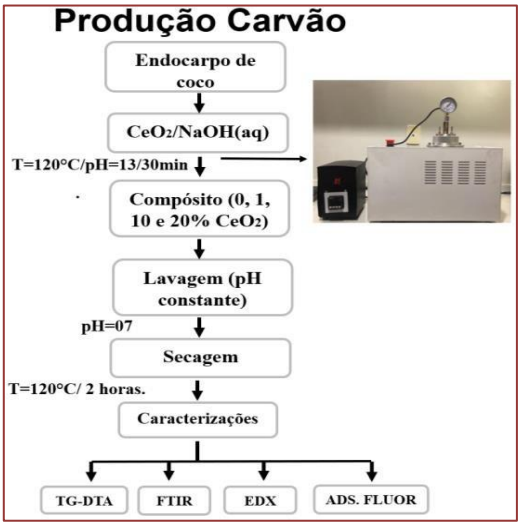
2.2. METODOLOGIAS PARA A SÍNTESE DOS CARVÕES ATIVADOS PUROS E DOS SEUS COMPÓSITOS CARVÃO ATIVADO-CÉRIA (CARVÃO/ CeO_2)

Inicialmente, um pré-tratamento dos resíduos de casca do coco (endocarpo) foram efetuados, baseado na metodologia desenvolvida por Mangueira (2014), com adaptações, a partir de sua coleta, secagem e trituração (com média de 2,5 mm), obtendo-se um material precursor com tamanho de grão adequado e baixo teor de umidade.

Semelhante ao processo de produção das nanopartículas de CeO_2; a partir de 5 gramas da matriz carbonácia (endocarpo de coco) e das nanopartículas de céria selecionadas; os sistemas carvão/CeO_2, nas concentrações de 0,1, 10 e 20% de cério, foram produzidos por ativação química (temperatura de síntese de 120°C; intervalo 30 minutos; razão de aquecimento de10°C/min). As etapas subsequentes de lavagem,

secagem e caracterização dos compósitos, seguiram a mesma marcha utilizada para a obtenção das nanoestruturas de CeO_2 (Figura 2).

Figura 2- Representação das rotas de sínteses dos compósitos de CeO_2



Fonte: Santos (2021, p.49)

As caracterizações estruturais, termodinâmicas das amostras foram executadas a partir de análises como difração de Raio X (DRX), através de equipamento de DRX, modelo XRD-6000 /SHIMADZU; espectroscopia de absorção na região do infravermelho (espectrofotômetro IRPRESTIGE-21/SHIMADZU), utilizando pastilha de KBr.

As propriedades biotecnológicas dos compósitos produzidos foram avaliadas por técnica potenciométria. Para avaliação da eficiência do referido compósito frente a adsorção do contaminantes emergentes escolhido (Flúor), foi utilizada análises diretas de detecção do reagente flúor, por meio de batelada, em escala laboratorial a partir de amostras preparadas de água com concentrações de 7 e 23 ppm de flúor.

Para as análises, todos os reagentes usados eram de alto grau analítico (Tabela 2), e na sua preparação utilizou-se água deionizada pelo sistema Milli-DI®. Todos os equipamentos empregados no trabalho encontravam-se devidamente calibrados e validados.

Tabela 10 - Reagentes utilizados na presente metodologia

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)
Ácido acético	CH_3COOH	Química Moderna	99,7
Ácido clorídrico	HCl	Química Moderna	37
CDTA (ácido 1,2-ciclohexileno dinitrilotetracético)	$C_{28}H_{40}N_4Na_4O_{16}$	SIGMA-ALDRICH	99
Cloreto de sódio	NaCl	SIGMA-ALDRICH	99,5
Fluoreto de sódio	NaF	Quimibrás	99
Hidróxido de sódio	NaOH	SIGMA-ALDRICH	97

Fonte: Santos (2021, p. 52)

A partir de eletrodo flúor-íon-específico (BN Modelo 9409, Orion, Cambridge, MA, EUA) e de um potenciômetro (Modelo 720 A 57 Orion), foram executadas as análises diretas de flúor, através das determinações das concentrações de flúor (Figura 3), em escala laboratorial, a partir de amostras de água preparadas com concentração de 7 e 23 ppm de flúor, respectivamente.

Figura 3- Eletrodo íon específico para Flúor com potenciômetro acoplado

Fonte: Santos (2021, p. 54).

As curvas de calibração foram feitas, partindo de concentrações sempre conhecidas dos íons fluoretos, com os valores de 0,4, 0,8, 1,6, 3,2, 6,4 e 12,8 mg/L. Nesta técnica, utilizou-se o TOTAL IONIC STRENGTH ADJUSTING BUFFER II (TISAB II), tanto nas amostras quanto nos padrões. As leituras, obtidas em milivoltagem (mV), foram convertidas para ug de F, através de tratamento matemático realizado em Programa Excel (Microsoft), alimentado com a média das leituras obtidas a partir dos padrões, sendo calculada a porcentagem de variação entre a quantidade de F medida e a esperada pelos padrões. Somente curvas de calibração com porcentagem de variação de até 5% para todos os padrões, com um R^2 superior a 0,99 foram aceitas. Todos os tratamentos analíticos foram realizados em triplicata.

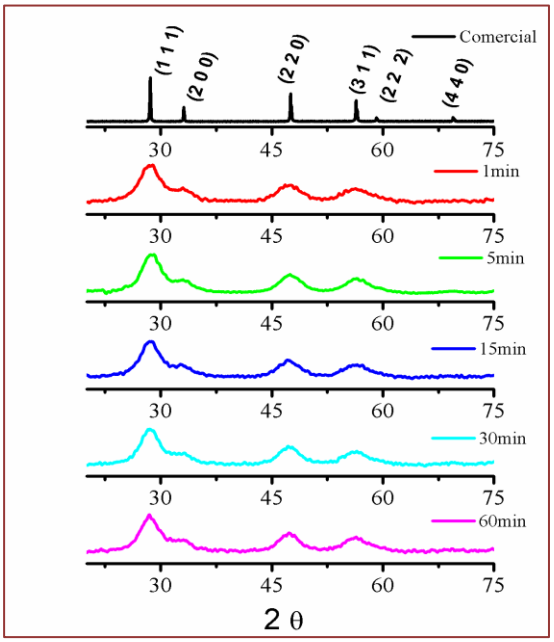
Durante o curso das análises, todas as amostras testadas eram sempre tamponadas com TISAB II, na proporção de 1000 ul de cada amostra de água por 1000 ul de TISAB II (1:1), sendo agitadas cuidadosamente e analisadas por eletrodo de flúor, íon específico acoplado ao potenciômetro (em triplicata).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. ESTUDO DA EVOLUÇÃO DAS FASES

Os resultados de Raios-X das nanoestruturas produzidas (CeO_2), Figura 4, confirmaram os difratogramas característicos, orientados através de um cubo de face centrada, sendo referenciada pelos seguintes planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2) e (4 0 0), similares ao de uma estrutura fluorita. Todas estas fases foram indexadas após análises e correlações, baseada na ficha JCPDS 34-0394 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para a estrutura fluorita, comprovando o sucesso das sínteses. A confirmação das fases dos nanomaterias de CeO_2 serviram de importante parâmetro em relação à produção dos compósitos (matrizes filtrantes).

Figura 4- Difratogramas de raios-X das nanoestruturas do sistema Céria/ NaOH/ 120°C em seus diferentes tempos de síntese (em minutos)



Fonte: Santos (2021, p.57).

3.2. ÁREA DE SUPERFÍCIE - O MODELO DE BET

Resultados das áreas de superfície específicas para as nanoestruturas de céria, Tabela 3, apresentaram valores entre 169 e 263 m2/g e foram utilizados como parâmetro para escolha do óxido mais adequado para a construção dos compósitos.

Semelhante à Oliveira et al., 2015, o óxido de cério sintetizado no tempo de 5 minutos apresentou uma alta área superficial (261m2/g), atendendo a condições mais brandas e eficiente de síntese. Estes resultados foram superiores aos citados na literatura, que, por processos térmicos semelhantes, obtiveram áreas superficiais da ordem de 195 m^2/g (ZHANG et al. 2016).

A literatura aborda ainda que em sínteses mais rápidas a probabilidade de as partículas atingirem uma área superficial crítica e se dissolverem pelo mecanismo de nucleação dissolução-recristalização é menor visto que está ocorrendo ainda a conversão do hidróxido de cério intermediário para o óxido de cério (OLIVEIRA et al., 2015).

Tabela 11 - Valores de área de superfície ($m^2.g^{-1}$), para as nanoestruturas do sistema Céria/ NaOH/ 120°C, em diferentes tempos de síntese (minutos)

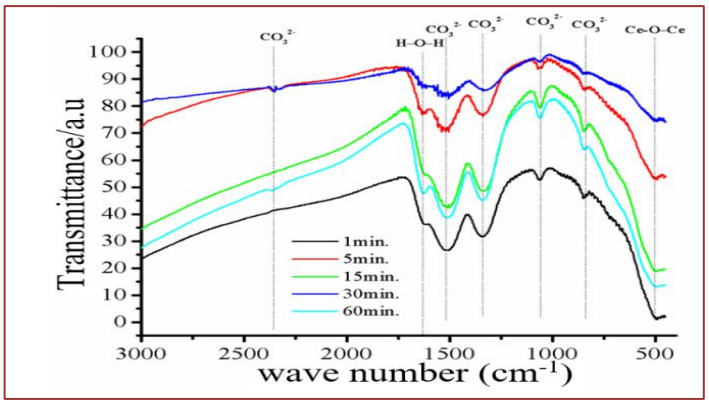
Amostras/Tempo	1min	5min	15min	30min	60min
CeO_2-NaOH-120°C	169	261	207	230	263
Tamanho de partícula (nm)	4,9	3,5	3,9	3,7	3,3

Fonte: Santos (2021, p.58).

3.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORBÂNCIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Na figura 5 estão apresentados os espectros na região do infravermelho para o óxido de cério (IV), relacionados ao sistema Céria/NaOH/120°C, em seus tempos distintos de sínteses (minutos), obtido por meio do método hidrotermal de micro-ondas. As amostras sintetizadas exibiram bandas na região em volta de 1629 e 1100 cm-1 relativos à vibração de deformação H-O-H e à presença de grupos hidroxilas. Segundo Nakamoto (1997), a distinção entre as regiões de vibrações da água e do grupo hidroxila, no qual para a água o modo vibracional ocorre em torno de 1600 cm-1, enquanto que para o complexo hidroxila-metal M-OH esta região é compreendida em torno de 1100 cm-1. De acordo com o referido na literatura, as análises confirmaram um grande volume de moléculas de água adsorvidas nas superfícies das nanoestruturas (FINOS et al.,2012; ZHANG et al., 2014).

Figura 5 - Espectros de absorção na região do infravermelho do sistema CeO_2 /NaOH /120°C em diferentes tempos de síntese (minutos)



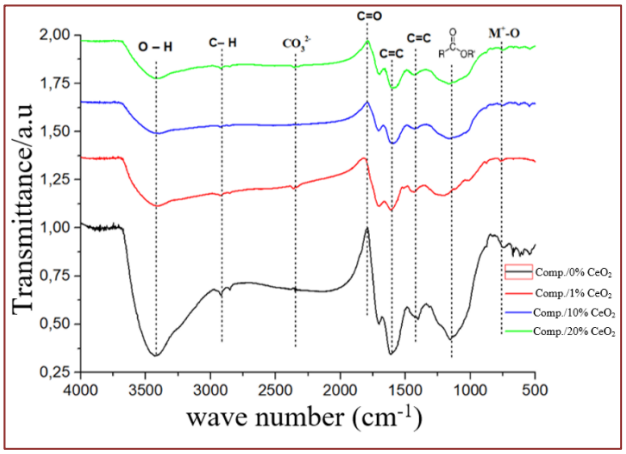
Fonte: Santos (2021, p. 61).

Na parte superficial das nanoestruturas de céria foram formados grupos carbonato e bicarbonato em virtude da adsorção de dióxido de carbono (CO_2), caracterizando modos vibracionais nas regiões em torno de 1600 e 1398 cm^{-1}, respectivamente (FINOS et al., 2012; ZHANG, et al., 2014). Além disso, vibrações metal-oxigênio foram observadas através da presença de uma banda na região entre 700 e 500 cm^{-1} semelhante aos resultados encontrados por Zhang et al. (2014) onde observaram que, independentemente das condições de síntese e dos tratamentos térmicos adotados a vibração metal-oxigênio estaria nessa faixa, e isso foi atribuído ao óxido de cério (IV) sintetizado. Estes modos vibracionais também foram confirmados nas análises de região do infravermelho, referentes aos compósitos formados pelo sistema carvão/ CeO_2.

Similar aos resultados encontrados nas nanoestruturas de céria sintetizadas, Mishra et al. (2018), mostraram uma ampla e intensa banda centrada em 3411 cm^{-1}, atribuindo-a ao alongamento da vibração OH [ν (OH)] de moléculas de água, fisicamente absorvidas às nanopartículas de CeO_2; uma vibração observada em 1635 cm^{-1} correspondente a [δ (OH)]; uma banda em 473 cm^{-1} atribuída a frequência da ligação Ce-O, e que água residual e de grupo hidroxila, independente da rota sintética, são geralmente detectados.

Os valores de infravermelho expostos abaixo referem-se ao sistema carvão/CeO_2 (0, 1, 10, 20% de céria), tratados a 120 ºC em períodos de tempo de 30 minutos a partir do método hidrotermal de micro-ondas (Figura 6).

Figura 6 -Espectros de absorção na região do infravermelho dos sistemas Carvão/CeO_2, através dos compósitos com 0, 1, 10, e 20% de CeO_2



Fonte: Santos (2021, p.62).

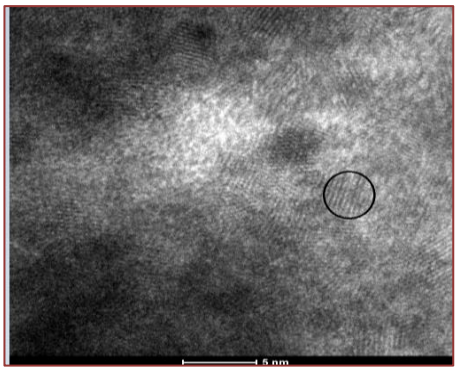
De início, como estes materiais originam várias bandas em diferentes comprimentos de onda e cada banda pode ser atribuída a diversos grupos funcionais, a análise das regiões de vibração do referido espectro não é de simples interpretação. Dentre os principais estiramentos, destaca-se: uma vibração característica na região que vai de 1800 – 1540 cm^{-1} atribuída aos estiramentos C=O em carbonilas, ácidos carboxílicos; uma outra vibração nas regiões entre de 1400 – 1000 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-O e a deformação O-H. Análogo aos resultados encontrados, Nakamoto (1997), registrou a apresentação de bandas na região em torno de 3425 cm^{-1} são atribuídas à vibração do estiramento (O – H) da água e as distinções entre os seus modos vibracionais e os do grupo hidroxila-metal ocorrem em regiões diferentes, por volta de 1600 cm^{-1} e 800 cm^{-1}, respectivamente.

Segundo Finos et al. (2012), as bandas relacionadas a presença de grupos carbonatos podem mostrar-se nas regiões em torno de 2350; entre 1320 e 1530 cm^{-1} (intensidade forte); entre 1040 – 1100 cm^{-1} (fraca); entre 800 – 890 cm^{-1} (entre fraca e média); e ainda entre 670 – 745 cm^{-1} (fraca ou podendo não aparecer).

3.4. AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DAS NANOESTRUTURAS DE CÉRIA

Os resultados encontrados de micrografias de transmissão eletrônica (MET-AR), referente a figura 7, apresentaram nanopartículas de CeO_2 com forma quase esferoidal, aglomeradas e com tamanhos estreitamente distribuídos (diâmetro em torno de 5 nm). Corroborado pelas análises de BET, os resultados foram confirmados pela literatura (FARIAS et al., 2021) e semelhante aos determinados por Mishra et al. (2018), que relataram a presença de formas quase esferoidal, aglomeradas e com tamanhos estreitamente distribuídos (diâmetro em torno de 15 nm). (FARIAS et al., 2021).

Figura 7 - Microscopias eletrônicas de transmissão para o sistema CeO_2/ NaOH/ 120°C/ 5 minutos

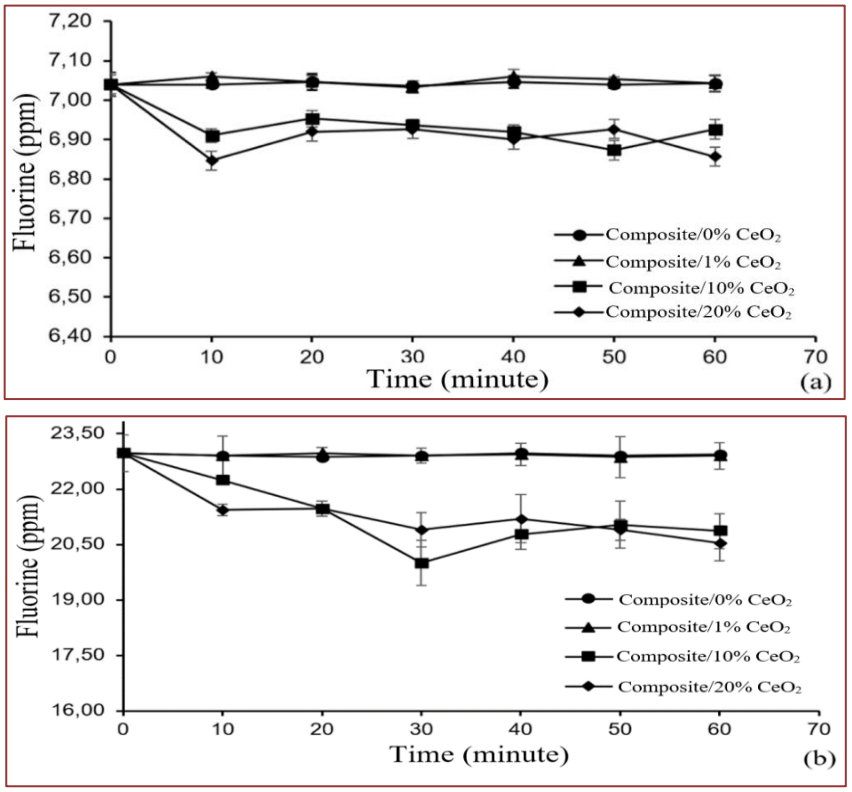


Fonte: Santos (2021, p.64).

3.5. TESTES DE ADSORÇÃO DE FLÚOR POR ANÁLISE DIRETA

Nas análises potenciométricas, figuras 8 (a) e (b), por análise direta, a partir da observação destas figuras e da tabela 4, nota-se que amostras constituídas pelos sistemas carvão/0% CeO_2 e carvão/1% CeO_2, de menor concentração de céria, não mostraram diferença estatística significativa quanto à adsorção de flúor, observando-se o mesmo comportamento para as amostras dos compósitos de maiores concentrações de céria, Carvão/10%CeO_2 e Carvão/20%CeO_2. Contudo, destaca-se uma redução significativa de adsorção de flúor quando comparadas a amostra Carvão/1% CeO_2 com as de concentrações maiores, amostras dos compósitos Carvão/10% CeO_2 e Carvão/20% CeO_2. Entre estas, fica demonstrado uma maior relação custo benefício, em termos de eficiência na adsorção de flúor e concentração da céria, para sistemas Carvão/10% CeO_2.

Figura 8 - Adsorção de flúor por análise direta dos carvões puros e suportados com cério, sob os tempos de contato de 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos, a partir de amostras de água preparadas com concentrações: de 7 ppm de flúor (a) e 23 ppm de flúor(b)



Fonte: Santos (2021, p. 67).

Verifica-se ainda a eficiência dos sistemas com maiores concentrações, Carvão/10% CeO_2 e Carvão/20% CeO_2, quanto à redução de flúor a partir de 10 minutos de contato com os respectivos compósitos, notando-se uma adsorção mais progressiva até 60 minutos para amostras de água com concentração de 23 ppm de flúor (Figura 8 b), e uma maior manutenção da estabilidade de adsorção nas amostras com concentração de 7 ppm de flúor (Figura 8 a), no mesmo intervalo de tempo.

Tabela 4-Adsorção de flúor por análise direta dos carvões puros e suportados com cério, sob o tempo de contato de 60 minutos, a partir de amostras de água preparadas com concentrações iniciais de 7 e 23 ppm de flúor

Amostras	Concentração após 60 minutos (ppm)	
Carvão HMO puro	7.04 ± 0.02[a]	22.93 ± 0.06[a]
Carvão/1% CeO_2	7.04 ± 0.02[a]	22.90 ± 0.36[a]
Carvão/10% CeO_2	6.93 ± 0.03[b]	20.87 ± 0.47[b]
Carvão/20% CeO_2	6.86 ± 0.04[b]	20.53 ± 0.47[b]

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significante com 95% de confiança, mediante aplicação do teste de Tukey para verificação das diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as amostras.

Fonte: Santos (2021, p. 68).

De acordo com dos dados disponibilizados nas Figuras e Tabela mencionadas anteriormente (Figuras 8 a e 8 b e na Tabela 4), para ambas as amostras de água, pôde-se confirmar a eficácia dos sistemas com as maiores concentrações, Carvão/10% CeO_2 e Carvão/20% CeO_2, em especial para o sistema com 10% de céria.

A adsorção dos óxidos de cério puros e seus materiais, análogos aos resultados reportados na literatura em águas preparadas artificialmente, com diferentes concentrações de flúor (1 a 150 ppm), em que seus resultados mostraram uma alta capacidade de adsorção de flúor, quando comparados com outros óxidos metálicos (por exemplo, óxidos de manganês). Esta elevada capacidade de adsorção do Ce-Ox pode ser atribuída ao cério, visto que, em solução aquosa, pode apresentar comportamento ácido, tendendo a fazer ligações na seguinte sequência preferencial por F> Cl> Br> I (ALVAREZ et al., 2019; KANG et al., 2018).

4. CONCLUSÃO

Os sistemas carvão /CeO_2, concentrações de 0, 1, 10 e 20% de céria, comprovaram a fase característica do material, afirmando o êxito da técnica e justificando a sua replicação na produção das respectivas matrizes filtrantes. As estratégias de obtenção dos adsorventes adequaram-se a química verde quanto a produção dos compósitos e apresentaram resultados com coerência aos relatados na literatura, justificando seu escalonamento.

REFERÊNCIAS

[1] ALVAREZ, E. V.; ARCINIEGA, J. L. F., ZUÑIGA, H. F. , MENDEZ, J. R. R., Fluoride removal from water by ceramic oxides from cerium and manganese solutions. Journal of Molecular Liquids. v. 286, p.110880, 2019.

[2] AO, W.; FU, J.; MAO, X.; KANG, Q.; RAN, C.; LIU, Y.; ZHANG, H.; GAO, Z.; LI, J.; LIU, G.; DAI, J. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. v. 92, p. 958–979, 2018.

[3] AZZAZ, A. A.; KHIARI, B.; JELLALI, S.; GHIMBEU, C. M.; JEGUIRIM, M. Hydrochars production, characterization and application for wastewater treatment: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. v. 127, p 109-117, 2020.

[4] BAYTAR, O. SAHİN,O. SAKA, C. Sequential application of microwave and conventional heating methods for preparation of activated carbon from biomass and its methylene blue. Adsorption. v. 138 , p. 542-551, 2018.

[5] BRAINER, M. S. C. P. PRODUÇÃO DE COCO: O NORDESTE É DESTAQUE NACIONAL. Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste – ETENE. v. 61, p. 1-16, 2019.

[6] CAVALCANTE, L.V. THE COCONUT AGRIBUSINESS IN BRAZIL AND THE TERRITORIALIZATION OF CAPITAL. Revista Pegada, São Paulo. v19, n.3, p.117-139, 2018.

[7] CHAVHAN, M. P., LUA, C. H., SOM, S. Urea and surfactant assisted hydrothermal growth of ceria nanoparticles. Colloids and Surfaces A. v. 601, p. 124944, 2020.

[8] CORRADINI, E.; MORAIS, L. C.; ROSA, M. F.; MAZZETTO, S. E.; MATTOSO, L.H.; AGNELLI, J. A. M. A. Preliminary Study for the Use of Natural Fibers as Reinforcement in Starch-Gluten-Glycerol Matrix. Macromol.Symp.,v. 245–246, p. 558– 564, 2006.

[9] FARIAS, I. A.P.; SANTOS, C. L.; XAVIER, A. L.; BATISTA,T. M.; NASCIMENTO,Y. M.; NUNES, J. M. F. F., SILVA, P. M.F.; MENEZES, R. A.; FERREIRA, J. M.; LIMA, E. O.; TAVARES, J. F.; SOBRAL, M. V.; KEYSON, D.; SAMPAIO, F. C. Synthesis, physicochemical characterization, 5 antifungal activity and toxicological features of 6 cerium oxide nanoparticles. Arabian Journal of Chemistry. v.14, p 102888, 2021.

[10] FRANÇA, C. L. E. ANJOS, F. S. C. ANJOS, D. S. C. SOUZA, L. S. S.; SOUZA, R. S.; FINAZZI, G. A.; SILVA, A. M. C. Caracterização físico-química das águas superficiais do Rio São Francisco nos municípios de Juazeiro/BA e Petrolina/PE. Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais, v.10, n.6, p.218-230, 2019. DOI: http://doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2019.006.0019

[11] FINOS, G.; COLLINS; S.; BLANCO,G.; DEL RIO, E.; CIES,J. M.; BERNAL,S.; BONIVARDI, A.; Infrared spectroscopic study of carbon dioxide adsorption on the surface of cerium–gallium mixed oxides. Catalysis Today, v. 180, p. 9– 18, 2012.

[12] JÁCOME, J. F. P. Avaliação da vulnerabilidade natural à contaminação de águas subterrâneas: Estudo de caso em região de Juiz de Fora – MG. Orientador: Otávio Eurico Aquino Branco. 2016. 44 f. TCC (Graduação) - Engenharia Ambiental e Sanitária, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2019. Disponível em: https://www2.ufjf.br/engsanitariaeambiental//files/2014/02/TFC-II-JO%c3%83O-FREDERICO-PEREIRA-J%c3%81COME-VERS%c3%83O-FINAL-CORRIGIDA.pdf. Acesso em: 5 dez 2021.

[13] KANG, D., Yu, X., GE, M., LIN, M., YANG, X., JING, Y., Insights into adsorption mechanism for fluoride on cactus-like amorphous alumina oxide microspheres. Chem. Eng. J. 345, 252–259, 2018.

[14] KHANDARE, D., MUKHERJEE, S. A Review of Metal oxide Nanomaterials for Fluoride decontamination from Water Environment. Materials Today: Proceedings. v.18, p. 1146– 1155, 2019.

[15] MANGUEIRA, E. S. V., Produção de carvão ativado a partir de endocarpo de coco da baía (Cocos nucifera L.) aplicado ao processo de adsorção do herbicida Metribuzin. 2014. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa/PB, 2014.

[16] KIMAMBO, V., BHATTACHARYA, P., MTALO, F., MTAMBAB, J., AHMADA, A., Fluoride occurrence in groundwater systems at global scale and status of defluoridation. Groundwater for Sustainable Development. v. 9, p.1-16, 2019.

[17] MARTINS, E. T. L., FORTE, F. D. S., SAMPAIO, F. C. Mapeamento dos teores residuais de flúor de águas da zona rural do sertão nordestino do Brasil. Rev. Odontol. UNESP (Online), v. 3, p. 147–153, 2012.

[18] MISHRA, S., SOREN, S., DEBNATH, A. K., ASWAL, D. K. , DAS, N., , PARHI, P., Rapid microwave – Hydrothermal synthesis of CeO2 nanoparticles for simultaneous adsorption/photodegradation of organic dyes under visible light. International Journal for Light and Electron Optics. v. 169, p. 125–136, 2018.

[19] MONTAGNER, C C. VIDAL, C. ACAYABA, R. D. CONTAMINANTES EMERGENTES EM MATRIZES AQUÁTICAS DO BRASIL: CENÁRIO ATUAL E ASPECTOS ANALÍTICOS, ECOTOXICOLÓGICOS E REGULATÓRIOS. Quim. Nova, Vol. 40, No. 9, 1094-1110, 2017. Doi: http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170091.

[20] NUNES, L.A.; SILVA, M. L.S.; GERBER, J.Z.; KALID, R.A. Waste green coconut shells: Diagnosis of the disposal and applications for use in other products. Journal of Cleaner Production v.255, p. 120-169, 2020.

[21] OLIVEIRA, M. J. C. DE; QUIRINO, M. R.; GAMA, L. Influência do tempo na obtenção de catalisadores de céria pelo método hidrotérmico via energia de micro-ondas. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v. 10, p. 40–44, 2015.

[22] PAZ, E. C. S; PEDROZA, M. M.; OLIVEIRA, L. R. A.; PAZ, R. R. S. Alternativa de exploração sustentável dos resíduos do coco verde para a produção de energia. Revista brasileira de energias renováveis, vol.6, n.2, p. 318-345, 2017.

[23] PHURUANGRAT, A., THONGTEM, S., THONGTEM, T., Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of CeO2 nanowires for using as a photocatalytic material. Materials Letters. v. 1961, p. 61–63, 2017.

[24] RAZNA, J. K., WASIK, N. , NOWICKI, P. , BAK, J. , KOLODYNSKA, D. , PIETRZAK. Characterization and application of spherical carbonaceous materials prepared with the use of microwave radiation. Diamond & Related Materials. v.108, p.107927, 2020.

[25] SAMPAIO, FC; MENDES, ACR; PIRES, GR .(1997). Remocão de manchas de fluorose pela técnica de CROLL - Descricão de caso clínico. Rev Assoc Bras de Odontologia v.5, p.153- 156, 1997.

[26] SANTOS, C.C.L. Desenvolvimento e avaliação de matriz, filtrante e desfluoretadora, constituída por óxido de cério suportado em carvão ativado proveniente de casca de coco (Cocos nucifera L.) para áreas de desertificação. Universidade Federal da Paraíba, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, Tese de Doutorado, João Pessoa, 2021.

[27] SANTOS, L.M., Preparação e Caracterização de Carvão Ativado a Partir do Sabugo de Milho. Universidade do Estado da Bahia, Programa de Pós-graduação em Química Aplicada, Seminário, 2012.

[28] SHINZATO, M. C., EZAKI, S., SARAIVA, I. C. G., GIRARDI, G. B. MÉTODOS DE REMOÇÃO DE ÍONS FLUORETO EM ÁGUA. Revista do Instituto Geológico, São Paulo, v.39, n.2, p.71-89, 2018

[29] WOLKMER, M. F. S. PIMMEL, N. F. Política Nacional de Recursos Hídricos: governança da água e cidadania ambiental. Seqüência (Florianópolis), n. 67, p. 165-198, dez. 2013. Doi: http://dx.doi.org/10.5007/2177-7055.2013v34n67p165.

[30] YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. Journal of Materials Science, v. 43, p. 2085 – 2103, 2008.

[31] ZHANG, C.; ZHANG, X.; WANG Y.:, XIE, S.; LIU, Y.; LU, X.; TONG, Y. Easy electrochemical synthesis of CeO2 nanowires and hierarchical nanowires with excellent photocatalytic activities. New J. Chem. v. 38, p. 2581–2586, 2014.

[32] ZHANG, H., YANG, B., LI, H., WU, C., WANG, W., ZHANG, B., ZHANG, Q., ZHANG, C., Controllable synthesis and growth mechanism of ceria nanocubes by template-free hydrothermal method, Cryst. Res. Technol. v. 53,p.1–7, 2018.

[33] ZHANG, Y., SHI, R. ; YANG,P. ; SONG,X. ; ZHU,Y.; MA, Q. Fabrication of electronspun porous CeO2 nanofibers with large surface area for pollutants removal. Ceramics International. v. 42, p.14028-14035, 2016.

Capítulo 10

Processo de biossorção de cadmio utilizando biomassa de casca de banana

Izabelle Alexandra Rodrigues Lacerda
Francinaldo Sarges Braga
Roberto Messias Bezerra
Beatriz de Fátima Mendes Monteiro
Alexandro Cezar Florentino

Resumo: A utilização de substratos no tratamento de soluções aquosas que contém metais não essenciais, tem sido bastante investigada. Neste cenário, estudos para avaliar o potencial da casca da banana na adsorção de metais tem crescido. O processo de adsorção utilizando biossorventes tem se destacado, destarte, o presente trabalho buscou investigar o potencial da farinha da casca da banana como material alternativo na remoção de cádmio (Cd) em soluções aquosas. Utilizando o método de batelada foi investigado a influência da massa do adsorvente e da concentração da solução de Cd em pH 3. Os resultados foram obtidos através da leitura do equipamento de espectrometria de absorção atômica por chama, e posteriormente analisados pelo sistema estatístico R. O percentual de adsorção para o Cd variou de 22,86 a 75,20% com desvios padrão de 0,0057 a 0,04 e o coeficiente de variação ficou entre 4,22 e 26,33%. Com isso, conclui-se que a casca da banana tem um alto potencial para adsorção de Cd em solução aquosa.

Palavras-chave: Contaminantes inorgânicos, Metais pesados, *Musa acuminata*, poluição aquática.

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental vem sendo um dos problemas mais discutidos pela sociedade contemporânea, as atividades antrópicas são as principais causas da poluição de rios, mares e lagos, dentre essas atividades podemos citar o despejo de efluentes industriais e esgotos não tratados em cursos de água (Negrão, Oliveira e Butik, 2021). Em meio aos componentes desses rejeitos não tratados, destacamos os metais não essenciais que são elementos com massa específica 6,0g/cm^3 e número atômico maior de 20u (Aguillar et al., 2020).

A biossorção, que é o processo que utiliza biomassas como materiais sorventes em adsorção (Oliveira, 2007; Silva, 2013), é uma técnica promissora no tratamento de efluentes, devido à eficácia na remoção de diversos contaminantes e ao baixo custo da biomassa. Além de usar materiais que provavelmente iriam para o lixo. O termo biomassa compete a fração biodegradável de materiais como resíduos agrícolas (incluindo substâncias animais e vegetais), resíduos florestais e industriais (Lima, 2017).

O uso da casca da banana como biossorvente de metais não essenciais, através do processo de adsorção, possui inúmeras vantagens sobre os biossorventes sintéticos. Releva-se que a casca de banana não possui valor comercial, por ser resíduo da agroindústria e domiciliar; ser uma fonte renovável e encontrada em uma mensurável quantidade (Piovezan et al., 2017). Os grupos carbonila e hidroxila presentes na casca da banana são os responsáveis pela adsorção dos metais, estes estão presentes na casca de banana na forma de celulose, hemicelulose, lignina e derivados, que totalizam uma carga negativa favorável para fixação dos íons metálicos de carga positiva (Boniolo, 2008).

Os resíduos domésticos e industriais são as principais fontes de contaminação de Cd, justamente pela disposição inadequada em água. Outra fonte importante de contaminação é a incorporação de fertilizantes contaminados por cádmio (BITTAR, 2008). Nas regiões industriais, essa contaminação da água pode ocorrer por meio de derrames de resíduos e de efluente contaminados (Cardoso e Chasin, 2001).

Na Resolução N° 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, seção II "Das condições e Padrões de Lançamento de Efluentes" diz que os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam às condições e padrões previstos no mesmo. Estritamente em relação ao Cd, que tem como valor máximo de 0,2mg/L, valores apresentados acima deste são considerados nocivo à saúde. Diante disso, a pertinência desse trabalho foi analisar a eficácia da casca de banana na remoção de cádmio em solução aquosa.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais utilizados para a realização desse estudo foram 6kg de casca de banana para obtenção da biomassa, nitrato de cadmio IV tetrahidratado ($CdNO_3.4H_2O$) para a solução metálica, hidróxido de sódio (NaOH) a 0,1M e ácido clorídrico (HCl) a 0,1 M para os ajustes de pH e água destilada.

A curva analítica (0,1; 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8 mg/L) foi preparada a partir da solução-padrão de 1000 mg/L, marca Specsol.

2.1 PREPARO DA SOLUÇÃO DE CÁDMIO (1000 MG/L)

Em uma balança analítica pesou-se aproximadamente 2,1032 g de nitrato de cádmio IV tetrahidratado ($CdNO_3.4H_2O$) e dissolveu-se com água destilada essa massa em balão volumétrico de 1 litro.

2.2 PREPARO DA SOLUÇÃO DE CÁDMIO (0,2; 0,4 E 0,6 MG/L)

A partir da solução de 1000 mg/L de Cd, foram diluídas as soluções nas concentrações de 0,2; 0,4 e 0,6 mg/L de Cd, em quintuplicatas, no volume de 500 mL cada Erlenmeyer.

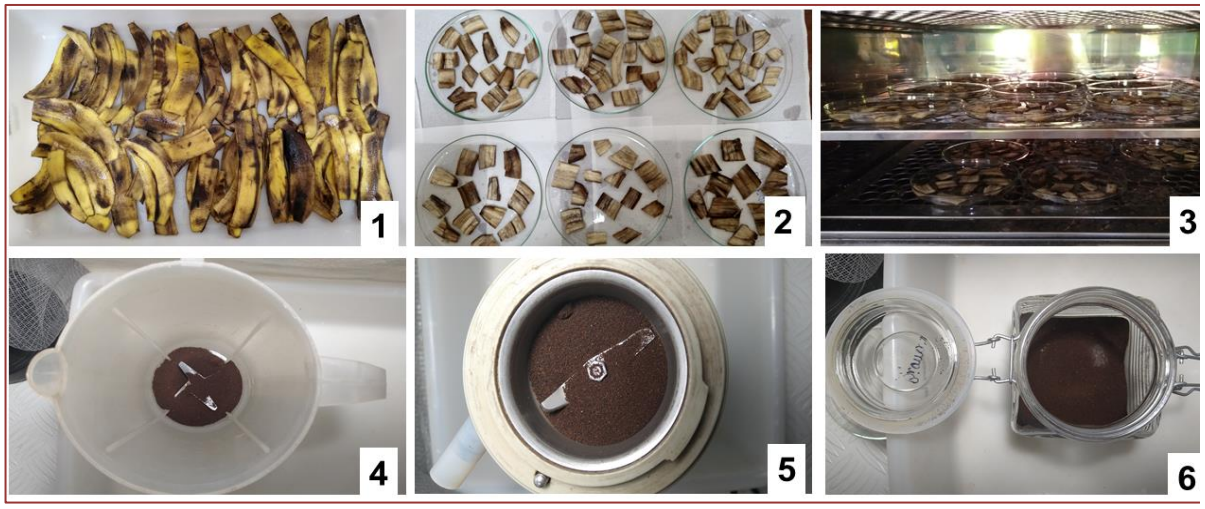
2.3 AJUSTE PARA pH 3 DAS SOLUÇÕES DE CÁDMIO (0,2; 0,4 E 0,6 MG/L)

Para o ajuste do pH, utilizou-se o pHmetro da fabricante MS Tecnopon Instrumentação, modelo mPA210. O referido equipamento foi calibrado com as soluções-tampão de pH 4,00 e 7,00, resultando em sensibilidade de 98,25%. Cada solução com cádmio teve o pH adequado a 3,00$\pm$0,10, com ácido clorídrico (HCl) 0,1 mol/L.

2.4 DESENVOLVIMENTO DO BIOSSORVENTE

As cascas da banana, de nome científico *Musa acuminata*, foram provenientes do comercio local da região de Santana e Macapá. A preparação de um biossorvente envolve a execução de tratamentos físicos simples e de baixo custo, os passos a seguir que estão ilustrados na Figura 3. Inicialmente as cascas foram lavadas com água destilada (1). Em seguida cortadas em pedaços de aproximadamente 5cm para facilitar a secagem (2), posteriormente as cascas na placa de Petri foram colocadas na estufa a 100ºC até secar completamente (3). Subsequente as cascas foram batidas no liquidificador (4). Subsequente foram trituradas em um moinho analítico para obter a biomassa com partículas entre 80µm e 100µm (5). Por fim a biomassa foi adicionada em um pote hermético (6).

Figura 1. Passo a passo para a obtenção da biomassa. 1) lavagem da casca. 2) corte das cascas. 3) secagem na estufa. 4) trituração no liquidificador. 5) trituração no moinho analítico. 6) armazenagem no pote hermético



Fonte: autora

2.5 FASE EXPERIMENTAL

O protocolo experimental pode ser visualizado na figura 3, onde temos as seguintes fases: 1) ajustou se o pH da solução metálica com as soluções de HCl a 0,1M e com NaOH a 0,1 M. 2) Subsequente foram retiradas uma alíquota de 7 mL da solução antes do contato com a biomassa. 3) Em seguida, a biomassa foi adicionada na solução onde ficaram em reação por 120 minutos em leito fixo. 4) Posteriormente, retirou-se uma segunda alíquota de 7 mL para realizar as análises no espectrofotômetro de absorção atômica. Todos os experimentos foram realizados em quintuplicadas, portanto, teremos n = 5, para cada biomassa teremos as três variações de cádmio no pH 3.

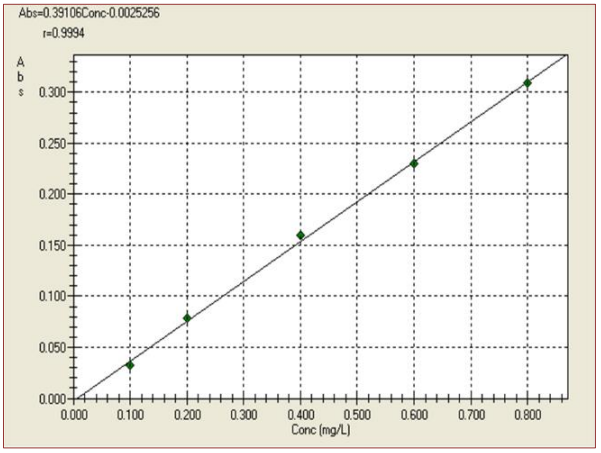
Figura 2. Fase experimental. 1) ajuste de pH. 2) retirada da alíquota Sem Biomassa 3) processo de reação 4) retirada da segunda alíquota após o processo de reação

Fonte: autora

2.6 DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE CÁDMIO

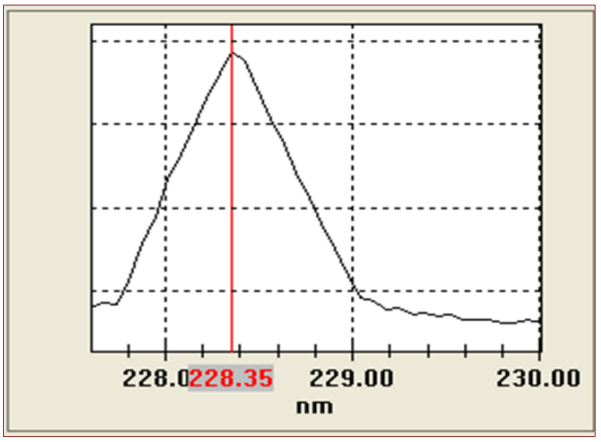
As amostras da solução armazenadas nos tubos de ensaio foram analisadas no espectrofotômetro de absorção atômica de chama (F-AAS), SHIMADZU, modelo AA-6300, do laboratório de Absorção Atômica e Bioprospecção (LAAB) da UNIFAP, para determinação das concentrações de Cd. Para a validação do método, Gráfico 1 e Gráfico 2, todos os processos seguiram as normas estabelecidas pelo fabricante do equipamento. As condições para determinação do elemento são apresentadas na tabela 2.

Gráfico 1. Curva de calibração



Fonte: Autora

Gráfico 2. Espectro de absorção do Cd no F-AAS



Fonte: Autora

Tabela 1 - Parâmetros instrumentais de análise em absorção atômica por chama do Cd

Corrente da lâmpada de cátodo oco (mA)	Comprimento de onda (nm)	Abertura da fenda do monocromador (nm)	Fluxo de gás (L/min)	
			Ar	Acetileno
8	228,4	0,7	15,0	1,8

Fonte: autora

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Diante das análises realizadas por espectroscopia de absorção atômica obteve-se os seguintes resultados mostrados na tabela 3, os experimentos foram realizados em quintuplicatas portanto, teremos n=5, para cada massa de biomassa teremos as três variações de cádmio no pH3.

A biomassa B1 (1g/0.5L) na concentração Cd de 0,2 mg/L obteve valores médios de 0.158 apresentando um desvio padrão de 0.0087, com valores máximos de 0.1767 e com coeficiente de variação de 5.4%, seu percentual de adsorção é de 75,20%. Na concentração Cd de 0.4 mg/L tem-se uma queda no percentual de adsorção para 22,86% com valores médios e máximos de 0.0937 e 0.1767 respectivamente, seu coeficiente de variação é de 23.45%. O Cd 0,6 mg/L obteve um percentual de adsorção de 27,87%, com valores máximos de 0,2327 e médios de 0.1782 o desvio padrão foi de 0.0334 com coeficiente de variação de 18.74%.

Na biomassa B2 (2g/0.5L) obtivemos um percentual de adsorção mais favorável nos Cd 0,4 mg/L e 0,6 mg/L com 67,20 e 67,63% respectivamente, no Cd 0,2 mg/L obtivemos um resultado de 33,15% com um desvio padrão de 0.0057, valores médios de 0.0681 e máximos de 0.0814 seu CV foi de 8.42%.

O Cd 0,2 da B3 (3g/0.5L) apresentou valores médios de 0.148, máximos de 0.1581 com desvio padrão de 0.0063 seu CV é de 4.22%, com percentual de adsorção de 60,85%. O percentual do Cd 0,4 mg/L cai para 32,37% com valores médios de 0.1235, máximos de 0.1854 com desvio padrão de 0.0325 e CV de 26.33%. O percentual de adsorção no Cd 0,6 mg/L é de 25,15% com valores médios de 0.1522, máximos de 0.1954 e um desvio padrão de 0.0325, seu CV é de 21.38%.

Tabela 2 - Resultado da biomassa da casca da banana (*Musa acuminata*) no pH 3, por meio da tecnica de Espectroscopia de absorção atômica

Biomassa (g/L)	pH	Cd (mg/L)	Valores máximos	Valores mínimos	Valores médios	Desvios Padrão	CV (%)	Percentual de adsorção
B1	3	0,2 (n=5)	0.1767	0.1455	0.158	0.0087	5.4	75,20%
		0.4	0.1246	0.0609	0.0937	0.022	23.45	22,86%
		0,6	0.2327	0.1427	0.1782	0.0334	18.74	27,87%
B2	3	0,2 (n=5)	0.0814	0.0618	0.0681	0.0057	8.42	33,15%
		0,4	0.3007	0.2488	0.2839	0.0172	6.05	67,20%
		0,6	0.5287	0.3843	0.4307	0.04	9.27	67,63%
B3	3	0,2 (n=5)	0.1581	0.1322	0.148	0.0063	4.22	60,85%
		0,4	0.1854	0.0866	0.1235	0.0325	26.33	32,37%
		0,6	0.1954	0.1051	0.1522	0.0325	21.38	25,15%

Fonte: autora

Legenda:

Cv: Coefiencente de variação;

Cd: Cádmio;

pH: potencial Hidrogeniônico;

B1: Biomassa 1g;

B2: Biomassa 2g;

B3: Biomassa 3g.

Durante o processo de levantamento bibliográfico, observou-se que vários estudos tem sido realizados para avaliar o potencial da casca de banana como biossorvente na remoção de metais não essenciais, como descrito na tabela 4.

Ao analisar os dados descritos na tabela 3, observou-se que a quantidade de Cd adsorvido sofreu alteração de acordo com a quantidade de biomassa, na concentração 0,2 mg/L, a biomassa que se destacou foi a B1 com 75,20% de aproveitamento, na 0,4 mg/L e 0,6 mg/L a B2 se destacou com 67,20% e 67,63% respectivamente. Estes resultados vão de concordância com os valores descritos na literatura (tabela 4), mesmo com a variação de metodologias, percebe-se o alto potêncial da casca da banana in natura.

Tabela 3 - Casca de banana (*Musa acuminata*) na adsorção de diferentes metais

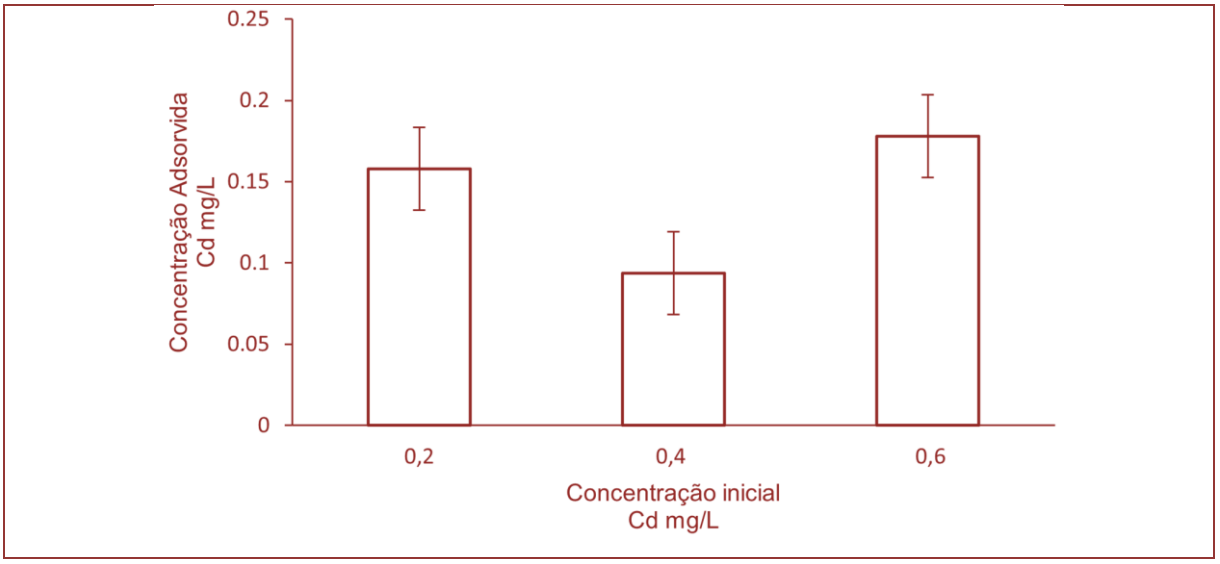
Tipo de trabalho	Referência	Idioma	Metais de interesse	Efluente tratado	Eficiência do adsorvente %
Dissertação	(Boniolo, 2008)	Português	U	Sintético	60%
Artigo	(Anwar et al., 2010)	Inglês	Pb e Cd	Sintético	89,2% e 85,3%
Artigo	(Sabanovic et al., 2014)	Inglês	Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, e Pb,	Sintético	81,1% (Cd), 91,4% (Co), 87,2% (Cr), 90,1% (Fe), 88,0% (Mn), 94,1% (Ni) e 93,2% (Pb)
Artigo	(Oliveira et al., 2017)	Português	Cu	Sintético	37,1% a 98,6%
Artigo	(Piovezan et al., 2017)	Português	Cu^{2+}	Sintético	52,88%
Artigo	(Dias et al., 2019)	Inglês	Cr (III)	Sintético	60%
Artigo	(Paniagua et al., 2021)	Português	Se (IV)	Águas naturais	40 a 90%.
Artigo	(Martins et al., 2021)	Português	Pb	Sintético	53,18%

Fonte: Dados da pesquisa

3.1 INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE BIOMASSA

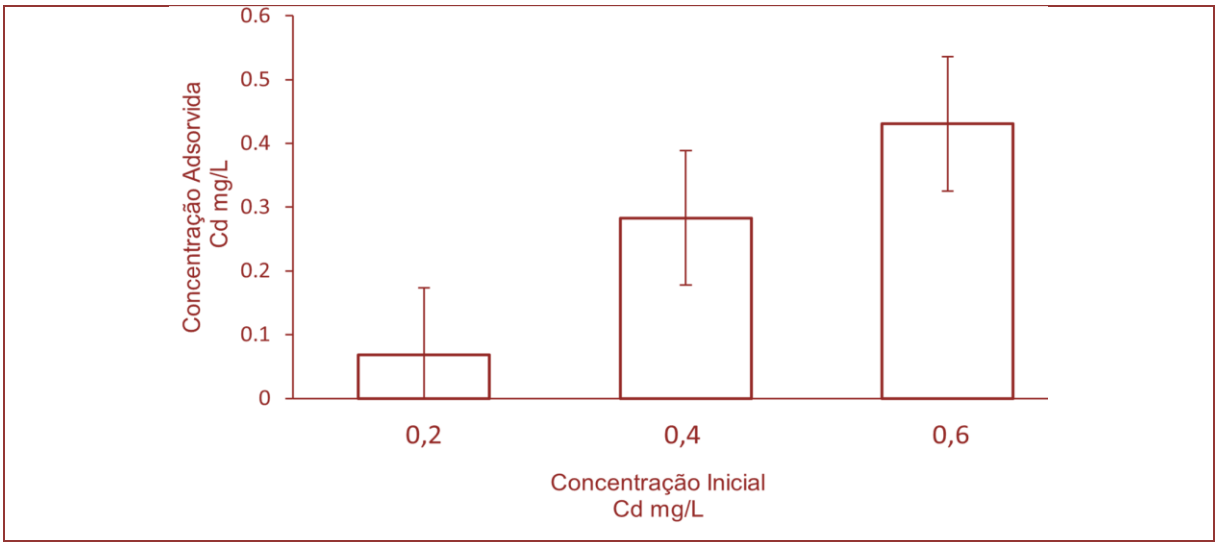
A influência da concentração da biomassa na adsorção de Cd, foi estudada a partir de 3 concentrações diferentes 1g/0.5L, 2g/0.5L e 3g/0.5L. Os resultados mostram que o rendimento do processo de adsorção é fortemente dependente da concentração de biomassa adicionada (ANWAR et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2017;). No grafico 3, temos o rendimento da biomassa B1, onde sua capacidade de adsorção mais relevante ocorreu na concentração 0,2 mg/L que é a concentração maxima de Cd em efluentes estipulada pelo CONAMA (Resolução nº 430 de 2011).

Gráfico 3 - Concentração adsorvida versus a concentração inicial da biomassa B1 da casca da banana (*Musa acuminata*)



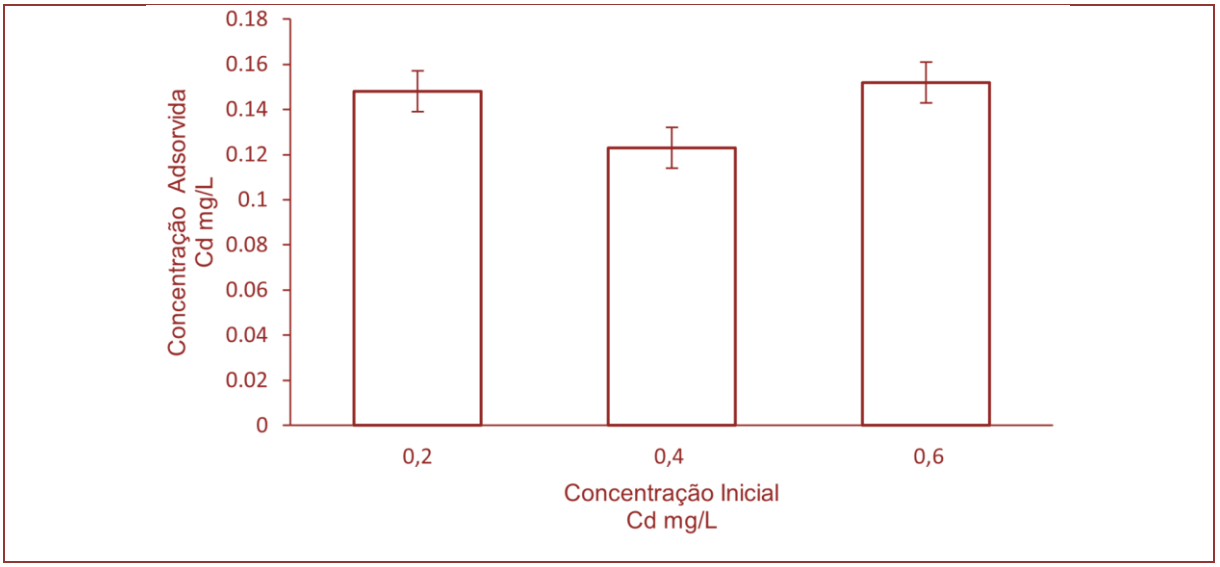
No gráfico 4 podemos observar o rendimento da biomassa B2, que se destacou na adsorção das concentrações 0,4 e 0,6 mg/L. Esse aumento ocorre devido ao crescimento de sitios ativios disponiveis para a adsorção de Cd, esses resultados estão de concordância com os estudos de Anwar e colaboradores (2010), em seus experimentos ele utilizou dosagens na faixa de 10-90 g L, e obteve resultados similares aos nossos, constatando que com dosagens na faixa de 1-3 g 0.5L, a variação de adsorção pode ser notada. Na concentração 0,2 mg/L de Cd percebemos que ocorreu uma queda na adsorção para 33,15%, logo considerou-se a hipótese de que os níveis estabelecidos para a concentração não foram adequados, inviabilizando a detecção da flutuação dessa concentração nos experimentos (Oliveira et al., 2017).

Gráfico 4 - Concentração adsorvida versuas a concentração inicial da biomassa B2 da casca da banana (*Musa acuminata*)



O decaimento de aproveitamento que ocorreu na biomassa B3 (gráfico 5) é explicado na literatura como sendo consequência de uma agregação do adsorvente, o que resulta em uma diminuição da superfície efetiva da área de absorção de metal (Karthikeyan et al., 2007; Anwar et al., 2010).

Gráfico 5 - Concentração adsorvida versus a concentração inicial da biomassa B3 da casca da banana (*Musa acuminata*)



3.2 PROCESSO DE ADSORÇÃO EM pH 3

O pH é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais pesados por biomassa, pois ele determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato (Volesky, 1990; Boniolo, 2008; Nascimento et al., 2014). Além disso, deve ser encontrado o pH ideal para cada metal devido a competição dos íons hidrogênio (H+) com os cátions metálicos ou a não ativação dos sítios de ligação do biossorvente (Anwar et al., 2010).

O pH escolhido para o experimento foi o pH 3, devido as condições acidas serem necessárias para a adsorção máxima de Cd, pois eleva a afinidade da farinha da casca de banana aos íons metálicos (Anwar, 2010). Em pH mais baixo, H+ compete com cátions metálicos pelo sítio de adsorção disponível, enquanto em pH mais alto, os locais de adsorção não são ativados (Anwar, 2010; Nascimento et al., 2014).

Conforme comprovado em estudos de Anwar e colaboradores (2010) no pH 3 o processo de adsorção do Cd por biomassa da casca da banana é satisfatório. Este fato pode ser explicado pela protonação dos sítios de ligação quelante dos grupos carbonila e hidroxila da casca de banana (Ngeontae, Aeungmaitrepirom e Tuntulani, 2007).

4. CONCLUSÃO

Os resultados dos experimentos realizados para a avaliação do potencial da farinha da casca de banana como biossorvente para a remoção de Cd demonstram a eficácia do material. O processo de adsorção utilizando a casca da banana pode sofrer variação com o aumento da quantidade de biomassa, o processo ocorreu de forma sastifatoria no pH 3 , um dos aspectos mais promissores do estudo é que além de apresentar baixíssimo custo, ser natural, abundante e biodegradável, a casca de banana é considerada um resíduo, portanto torna-se uma opção alternativa para a remoção de Cd de águas residuais e efluentes industriais com o intuito de reprimir a poluição da água.

REFERÊNCIAS

[1] Aguillar, C. N.; Soares, L. Q.; Mendes, F. Q.; Carvalho, A. M. X.; Nasser, V. G. Evaluation of heavy metal contents in water in Rio Paranaíba – MG. Braz. J. of Develop., Curitiba, v. 6, n. 9, p. 64781-64880, sep. 2020. ISSN 2525-876.

[2] Anwar, J.; Shafique, U.; Waheed-Uz-Zaman; Salman, M.; Dar, A.; Anwar, S. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. Bioresource Technology 101 1752–1755, 2010.

[3] Bittar, D. B. Determinação dos Metais Pesados Cd, Cu, Cr e Pb nas Águas do Rio Uberabinha e Proposta de Adsorção por Adsorventes Naturais. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, programa de Pós-Graduação em química, 2008.

[4] Boniolo, M. R. Biossorçào de Urânio nas Cascas de Banana. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2008.

[5] Brasil. Resolução Conama nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA. Disponível Em:

[6] <https://www.adasa.df.gov.br/images/stories/anexos/8Legislacao/Res_CONAMA/Resolucao_CONAMA_430_2011.pdf> Acesso em 23 de novembro de 2021.

[7] Cardoso, L. M. N.; Chasin, A. A. M. Ecotoxicologia do Cádmio e seus compostos. Salvador: CRA. V 6, 2001.

[8] Dias, R. F. C.; Felisberto, R.; Ramos, A. F.; FARIA, R. R. DIAS, F. M. F.; Dantzger, D. R. C. Biosorption of Cr (III) from Aqueous Solution Using Banana Peel Powder. Revista Processos Químicos Jul / Dez de 2019.

[9] Lima, S. N. P. Caracterização das fibras de buriti e sua aplicabilidade como adsorvente de metais e corantes. Dissertação (Mestrado em biotecnologia) Universidade Federal do Tocantins, Gurupi, 2017.

[10] Martins, B. E. B.; Moura, C. W.; Oliveira, L. L.; Melo, N. M.; Knebelkamp, P.; Rhoden, S. M. Remoção de metais da água utilizando cascas de bananas frescas. Brazilian Journal of Development ISSN: 2525-8761 36806, 2021.

[11] Nascimento, R., F.; Lima, A., C., A.; Vidal, C., B.; Melo, D., Q.; Raulino, G., S., C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

[12] Negrão, G. N.; Oliveira, B. H. M.; Butik, M. Environmental monitoring of heavy metals in aquatica macrophytes by Analyzing atomic absorption spectrometry – aas in the cascavel river basin, Guarapuava, PR. Revista Geoaraguaia ISSN:2236-9716 Barra do Garças – MT v.11, n.1, p.338-354. jun-2021.

[13] Ngeontae, W.; Aeungmaitrepirom, W.; TUNTULANI, T. Chemically modified silica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). Talanta. 2007 Feb 28;71(3):1075-82. doi: 10.1016/j.talanta.2006.05.094. Epub 2006 Jul 20. PMID: 19071415.

[14] Oliveira, E. A. Estudo do potencial de utilização da biomassa de Luffe cylindrica na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis. Tese (Doutorado em química). Universidade Estadual De Maringá. Maringá, 2007

[15] _____, K. S. G. C.; Cabral, P. H. T. D.; Silva, R. R. M.; Dias, C. T.; Urzedo, A. P. F. M. Reaproveitamento da casca de banana para tratamento de soluções aquosas contendo cobre. XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica UFSCar – São Carlos – SP 16 a 19 de julho de 2017.

[16] Paniagua, C. E. S.; Costa, B. E. S.; Coelho, N. M. M. Investigação da potencialidade adsortiva da farinha da casca de banana in-natura e modificada com tiosemicarbazida para remediação de Sb(III) e Se(IV) em águas naturais. Brazilian Journal of Development, Curitiba, v.7, n. 3, p. 24067-24087 mar. 2021.

[17] Piovezan, M.; Ferrareze, J. P.; Vieira, J. B. T.; Silva, B. F. Farinha de casca de banana como biossorvente para cobre (Cu2+): uma proposta prática para tratar resíduos. Revista Agronomia Brasileira Vol 1, 2017.

[18] Sabanovic, E.; Memic, M.; Sulejmanovic, J.; Huremovic, J. Pulverized banana peel as an economical sorbent for the preconcentration of metals. Analytical Letters, 48: 42–452, 2015 ISSN: 0003-2719 print=1532-236X online DOI: 10.1080/00032719.2014.947534.

[19] Silva, L. B. Emprego de adsorventes oriundos da casca de arroz na remoção de cobre em efluentes aquosos. Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2013.

[20] Volesky, B.; Biosorption of heavy metals, CRC Press, Boca Raton, Florida, 396 p, 1990.

Capítulo 11

Estudo do desenvolvimento de nanocápsulas de poli-epsilon caprolactona co-encapsulando Metronidazol e óleo essencial de Rosmarinus officinalis: Uma estratégia terapêutica para o tratamento de parasitoses

Pedro Santos da Silva
Luiz Torres Neto
Gabriel Pedroso Viçozzi
Riciele Moreira de Morais
Letícia Marques Colomé
Eduardo André Bender

Resumo: O Metronidazol (MET) pertence a classe dos nitroimidazólicos e possui ação antimicrobiana contra possíveis doenças causadas por bactérias ou protozoários, tais como giardíase, amebíase, tricomoníase, vaginites por *Gardnerella vaginallis* e infeções que podem ser causadas por bactérias anaeróbicas. É comercializado basicamente em aplicações pela via oral e vaginal. Entretanto, suas aplicações apresentam certas limitações, como potencial tóxico e surgimento de efeitos colaterais. Além disso, tem sido relatados casos de resistências ao protozoário patogênico. Desta forma, destacamos uma possível forma de aplicação do MET através da nanotecnologia. As nanopartículas poliméricas (NP) são sistemas coloidais sólidos que se subdividem em nanocápsulas (NC) e nanoesferas (NE). Possuem tamanho inferior a 1000 nm, mas, de maneira geral, nas aplicações biológicas elas variam de 100-500 nm. Entre os grandes benefícios das NP estão a melhora da estabilidade e aplicação de fármacos, além disso, podem ser feitas com compostos biocompatíveis e biodegradáveis. Desta forma, o núcleo oleoso das NC pode ser uma alternativa no aumento da eficácia do MET. Levando em consideração estas características, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de NC contendo MET. Estas foram obtidas pelo método de deposição interfacial do polímero pré-formado, utilizando poli(ε-caprolactona) como polímero e o óleo essencial de *Rosmarinus officinalis* como núcleo oleoso. Inicialmente foi preparada uma fase orgânica, contendo polímero, acetona, monoestearato de sorbitano (Span 60), óleo essencial e o MET. Esta foi vertida sobre uma fase aquosa contendo água MilliQ® e polissorbato 80 (Tween 80) e mantidos sob agitação magnética constante a 40ºC. Após 10 minutos de agitação, a acetona foi evaporada e o volume da formulação ajustado para 10 mL em um rotaevaporador. O diâmetro médio [d(0,5)], o volume globular médio [d(4,3)] e a polidispersão (SPAN) das partículas foram medidos pela técnica de difratometria de laser. A formulação se mostrou homogênea com aspecto branco opalescente. Obteve-se uma distribuição monomodal e estreita, com valores de [d(0,5)]: 161 nm, [D(4,3)]: 207 nm e SPAN: 1,73.

Palavras- Chave: Metronidazol, nanocápsulas, nanotecnologia, antibacterianos, antiprotozoários.

1. INTRODUÇÃO

Infecções causadas por parasitas intestinais apresentam-se como um grave problema de saúde pública no mundo. De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), as parasitoses configuram um cenário de 2 a 3 milhões de óbitos por ano em todo o mundo, podendo citar a ascaridíase, giardíase, amebíase, malária e leishmanias como as parasitoses mais frequentes, sendo as crianças o grupo de risco mais afetado (WHO, 1990; ESCOBEDO, et al., 2007).

A giardíase, causada pelo protozoário *Giardia lamblia*, na maioria dos estados do Brasil, apresenta-se prevalente em 20% de escolares e pré-escolares. A contaminação por este parasita ocorre através da contaminação fecal-oral, onde está parasitose pode ocasionar déficit cognitivo, de crescimento e comprometimento do estado nutricional. Quando em crianças, temos como consequência a má-absorção de açúcares, gorduras,vitaminas A, D, E, K, B12, ácido fólico, ferro e zinco (FERREIRA *et al.*, 2002; MELO *et al.*, 2004).

Dentre as possíveis terapias medicamentosas envolvendo giardíase se inclui drogas como metronidazol, furazolidona, paromomicina, benzimidazóis, que podem produzir efeitos colaterais junto da resistência que o protozoário patogênico apresenta a alguns deles. Seu tratamento é longo, assim prejudicando a adesão em alguns grupos populacionais. Logo, novas abordagens terapêuticas se tornam bastante interessantes. Nesse sentido, destacam-se os nanosistemas carreadores de fármacos (GUERRANT *et al.*, 1999; LIU *et al.*, 2000; GARDNER *et al.*, 2001).

As nanocápsulas, pertencentes ao grupo das nanopartículas, possuem um núcleo oleoso envolto por uma matriz polimérica, onde o fármaco pode estar dissolvido no núcleo ou adsorvido na parede polimérica. Dessa forma, auxilia no controle de liberação do fármaco além de reduzir o potencial tóxico, aumenta biodisponibilidade e índice terapêutico, além de, poder reduzir os efeitos colaterais (LIU *et al.*, 2011).

O alecrim (*Rosmarinus officinalis*) é uma das plantas medicinais mais utilizadas e documentadas no mundo (SELMI *et al.*, 2017). Por esta razão o seus extratos e óleos essenciais exibem muitos efeitos benéficos à saúde como antioxidante (GÜLLÜCE *et al.*, 2003), antimicrobianos (VALERO *et al.*, 2003), anticancerígenos (BERRINGTON *et al.*, 2012), anti-inflamatórias (TAKAKI *et al.*, 2008), incluindo atividade antiprotozoária (ELBADR *et al.*, 2013).

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de nanocápsulas de metronidazol co-encapsulado com óleo essencial de *Rosmarinus officinalis* como uma nova abordagem a terapêutica antiprotozoária.

2. METODOLOGIA

2.1 PREPARAÇÃO DAS NANOCÁPSULAS

A suspensão de nanocápsulas de metronidazol (NCM) foram preparadas utilizando o método denominado deposição interfacial do polímero pré-formado por Fessi *et al.*, (1989). A fase orgânica foi composta por poli(ε-caprolactona) (PCL), óleo essencial de alecrim como núcleo lipídico, tensoativo de baixo EHL monoestearato de sorbitano (Span 60), metronidazol e acetona. Os componentes foram aquecidos a 40 °C em banho eletrostático para completa dissolução de todos os componentes.

A fase aquosa foi composta por água ultrapura e tensoativo de elevado EHL (polissorbato 80), sendo também mantido por agitação magnética em banho eletrostático sob as mesmas condições de tempo e temperatura. Posteriormente a fase orgânica foi vertida, lentamente sob agitação moderada, através de um funil na fase aquosa, para formação das nanocápsulas, sendo sua agitação mantida por 10 minutos. Por fim, a solução foi concentrada a um volume final de 10 mL em evaporador rotatório, para eliminação do solvente orgânico e parte da água. *Posteriormente as suspensões foram armazenadas e frascos âmbar, em* temperatura ambiente, protegido da luz.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DA SUSPENSÃO DE NANOCÁPSULAS

O tamanho de partícula foi avaliado pela técnica de difratometria de laser (DL) utilizando o equipamento Mastersizer® 2000 (Malvern Instruments). Os dados de difração de laser obtidos foram avaliados utilizando o valor $D_{[4,3]}$, junto dos valores de $d_{(0,1)}$, $d_{(0,5)}$ e $d_{(0,9)}$. O gráfico radar proposto por Bianchin *et al.*, (2015), foi utilizado para a representação dos dados, sendo utilizada a distribuição por número e por volume**.** O valor de polidispersão (Span) também foi utilizado para a caracterização das formulações (Equação 1).

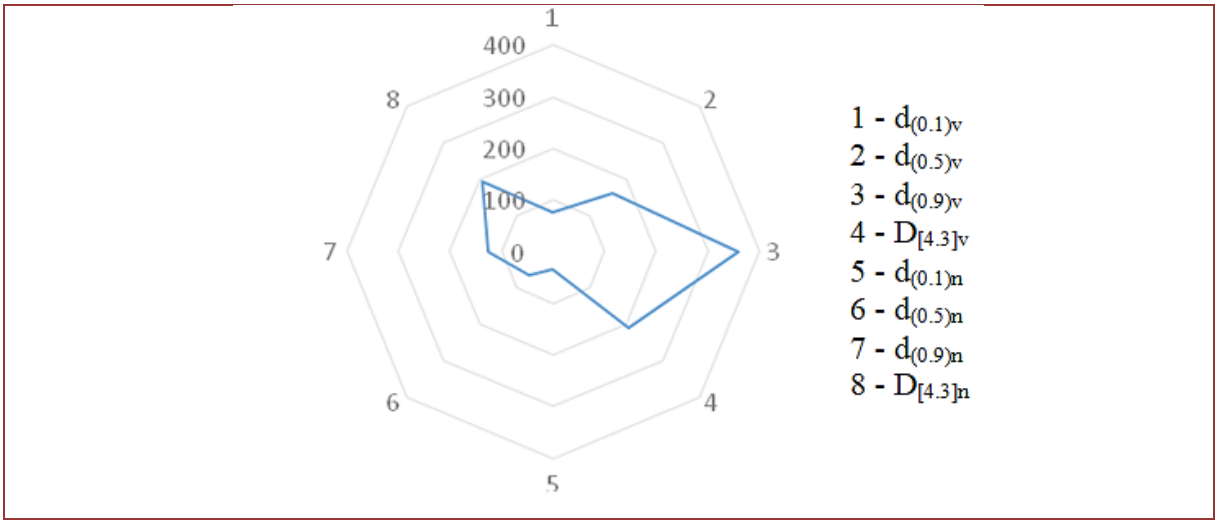
$$SPAN = \frac{(d0.9 - d0.1)}{d0.5} \qquad \text{Eq. (1)}$$

O diâmetro de partícula e o índice de polidispersão (PDI) foi obtido por espalhamento dinâmico de luz (DLS), medido a 25ºC utilizando o equipamento NanoBrook 90Plus Zeta® (Brookhaven Instruments Corportation, USA).

A determinação de pH foi realizada com potenciômetro (Hanna®) calibrado com soluções tampões de pH 4,0 e pH 7,0 diretamente nas formulações de nanocápsulas. Todos os resultados das análises foram representados pela média de três determinações ± DP.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 1- Gráfico radar da suspensão de NCM (nm)



Fonte: do autor, 2022.

O tamanho médio de partícula da suspensão de NCM se encontra na tabela 1. Na figura 1 é apresentada a distribuição pelo gráfico radar, este considera as diferentes variáveis determinadas por DL, onde os eixos 1 a 4 correspondem aos dados relacionados ao volume das partículas: $d_{(0.1)v}$, $d_{(0.5)v}$, $d_{(0.9)v}$, e $D_{[4,3]v}$ enquanto os eixos 5 a 8 correspondem aos dados com base no número de partículas: $d_{(0.1)n}$, $d_{(0.5)n}$, $d_{(0.9)n}$ e $D_{[4.3]n}$.). O diâmetro médio ($d_{0.5}$) e o volume globular médio ($D_{[4.3]}$) apresentaram valores de 161,66 ± 3,30 nm e 207,33 ± 17,44 nm, respectivamente, estando dentro da escala nanométrica. Além disso, foi observado que as nanocápsulas apresentavam formato padrão pela proximidade dos valores. A suspensão apresentou um Span de 1,739 ± 0,06, apresentando certo grau de polidispersividade o que justifica o formato assimétrico do gráfico.

Tabela 1 - Diâmetro e volume de partículas obtidos por difratometria de laser (DL)

	$D_{[4,3]}$	$d_{(0,5)}$	Span
NCI	207,33 ± 17,44	161,66 ± 3,30	1,739 ± 0,06

Fonte: do autor, 2022.

Como técnica alternativa ao DL, o espalhamento dinâmico de luz (DLS) também foi utilizado para caracterização da suspensão NCM. Este é um método mais específico para partículas nanométricas. Os dados encontrados por esta análise foram semelhantes com os encontrados por DL. O diâmetro médio da suspensão foi de 252,8 ± 7,32 nm, com uma polidispersão 0,144 ± 0,01, comprovando que a suspensão é homogênea e monodispersa.

Tabela 2 - Valores de Diâmetro Médio de partícula (Zeta Average), Índice de Polidispersão (PDI) obtidos por (DLS) e medidas de pH

	Diâmetro médio (nm)	IPD	pH
NCM	252,8 ± 7,32	0,144 ± 0,01	6,88 ± 0,04

Fonte: do autor, 2022.

Na literatura são encontrados outros trabalhos utilizando óleos essenciais como núcleo lipídico no desenvolvimento de nanocápsulas. Entre estes, Pinto *et al.*, (2016) desenvolveu nanocápsulas com óleo essencial se *Lippia sidoides* utilizando PCL como polímero de revestimento. Avaliando o tamanho por DLS obteve o diâmetro médio variando de 153 a 443 nm e um PDI abaixo de 0,20. Outro trabalho realizado por Bradi *et al.*, (2018) co-encapsulou indometacina com óleo essencial de *Nigella Sativa.* Este demonstrou diâmetros semelhantes ao nosso trabalho, obtendo um diâmetro médio entre 230 a 260 nm. Christofoli *et al.*, (2015) desenvolveu nancocápsulas de *Zanthoxylum rhoifolium* utilizando PCL, apresentando um diâmetro médio variando de 451,9 a 464,6 nm. Essa variabilidade é justificada por Schaffazick *et al.*, (2007), onde relata que o tipo de fase oleosa utilizada como núcleo na preparação de NC tem grande influência no tamanho médio das partículas e no índice de polidispersão devido à diferença em sua viscosidade, característica hidrofóbica e tensão interfacial.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A NCM apresentou um diâmetro de partícula e polidispersão dentro de uma estreita faixa nanométrica. Acreditamos ser o complexo NCM adequado para vincular metronidazol em possíveis ensaios biológicos. O complexo NCM tem ainda a perspectiva de ser um sistema adequado quanto a sua estabilidade na estruturação com o metronidazol e de formar uma moderna ferramenta terapêutica de base nanotecnológica para tratamento antibacteriano e antiprotozoário.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES e ao Programa de Desenvolvimento Acadêmico da UNIPAMPA pelo fornecimento das bolsas de Estudo.

REFERÊNCIAS

[1] BADRI, A. W; ASBAHANI, E.; MILADI, K.; BARAKET, A.; AGUSTI, G.; NAZARI, Q. A.; ERRACHID, A.; FESSI, H.; ELAISSARI, A. Co-delivery poly (ε-caprolactone) nanoparticles loaded with indomethacin and Nigella Sativa L. essential oil: Inflammation topical enhanced treatment, Journal of Drug Delivery Science and Technology, v. 46, p. 234-242, 2018.

[2] BERRINGTON, D.; LALL, N. Anticancer activity of certain herbs and spices on the cervical epithelial carcinoma (HeLa) cell line. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, 2012.

[3] CHRISTOFOLI, M.; COSTA, E. C. C.; BICALHOC, K. U.; DOMINGUES, V. C.; PEIXOTO, M. F.; ALVES, C. C. F.; ARAÚJO, W. L.; CAZAL C. M. Insecticidal effect of nanoencapsulated essential oils from Zanthoxylum rhoifolium (Rutaceae) in Bemisia tabaci populations. Industrial Crops and Products, v. 70, p. 301–308, 2015.

[4] ELBADR, M.; ABDUL. RAOUF, U. M.; ABO- DAHAB, N. F.; SALAH, D.R.; BADR, G. A. Antiprotozoal activity of Rosmarinus officinalis and Ocimum basilicum against Giardia lamblia. Egyptian Veterinary Medical Society of Parasitology Journal, v. 9, 2013

[5] ESCOBEDO, A. A.; CIMERMAN, S. Giardiasis: a pharmacotherapy review. Journal Expert Opinion on Pharmacotherapy, v. 8, n. 12, 2007.

[6] FERREIRA, H. S.; ASSUNCAO, M. L.; VASCONCELOS, V. S. et al. Saúde de populações marginalizadas: desnutrição, anemia e enteroparasitoses em crianças de uma favela do "Movimento dos Sem Teto", Maceió, Alagoas. Revista Brasileira Saúde Materno Infantil, v. 2, n. 2, p. 177-185, 2002.

[7] FESSI, H.; DEVISSAGUET, J; PUISIEUX, F. Procédé de préparation dês systémes colloidaux dispersibles d'une substance sous forme de nanocapsules. European Patent, 0274961 A1, 1989.

[8] GARDNER, T.B.; HILL, D.R. Treatment of giardiasis. Clinical Microbiology Reviews, v. 14, p. 114-128, 2001.

[9] GUERRANT, R. L.; WALKER, D. H.; WELLER, P. F. Tropical Infectious Diseases: Principles, Pathogens & Practice. Churchill Livingstone, Philadelphia, v. 1, p. 685-697, 1999.

[10] GÜLLÜCE, M.; SÖKMEN, M.; DAFERERA, D.; AĞAR, G.; OZKA, H.; KARTAL, N.; POLISSIOU, M.; SÖKMEN, A.; SAHIN, F. In vitro antibacterial, antifungal, and antioxidant activities of the essential oil and methanol extracts of herbal parts and callus cultures of Satureja hortensis L. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 51, p. 3958–3965, 2003.

[11] LIU, Y.; ZHANG, B.; YAN, B. Enabling Anticancer Therapeutics by Nanoparticle Carriers: The Delivery of Paclitaxel. International Journal of Molecular Science, v. 12, p. 4395-4413, 2011.

[12] MELO, M. C. B.; KLEM, V. G. Q.; MOTA, J. A. C.; PENNA, F. J. Parasitoses Intestinais. Revista Medicina Minas Gerais, v. 14, n. 1, p. 3-12, 2004.

[13] PINTO, N. O. F.; RODRIGUES, T. H. S.; PEREIRA, R. C. A.; SILVA, L. M. A.; CÁCERES, C. A.; AZEREDOA, H. M. C.; MUNIZ, C. R.; BRITO, E. S.; CANUTO, K. M. Production and physico-chemical characterization of nanocapsules of the essential oil from Lippia sidoides Cham. Industrial Crops and Products, v. 86, p. 279–288, 2016.

[14] SCHAFFAZICK, S. R.; POHLMANN, A. R.; GUTERRES, S. S. Nanocapsules, nanoemulsion and nanodispersion containing melatonin: preparation, characterization and stability evaluation. Die Pharmazie (Berlin), v. 62, p. 354-360, 2007.

[15] SELMI S.; RTIBI K.; GRAMI, D.; SEBAI, H.; MARZOUKI L. Rosemary (Rosmarinus officinalis) essential oil components exhibit anti-hyperglycemic, anti-hyperlipidemic and antioxidant effects in experimental diabetes, Pathophysiology, v. 24, p. 297-303, 2017.

[16] TAKAKI, I.; BERSANI-AMADO, L. E.; VENDRUSCOLO, A.; SARTORETTO, S. M.; DINIZ, S. P.; BERSANI-AMADO, C. A.; CUMAN, R. K. Anti-Inflammatory and antinociceptive effects of Rosmarinus officinalis L: essential oil in experimental animal models, Journal of Medicinal Food, v. 11, p. 741–746, 2008.

[17] VALERO, M.; SALMERÓN, M. C. Antibacterial activity of 11 essential oils against Bacillus cereus in tyndallized carrot broth. International Journal of Food Microbiology, v. 85, p. 73–81, 2003.

[18] WHO. Informal consultation on intestinal helminth infections. WHO/CDS/IPI/90.1, 1990.

Capítulo 12

Avaliação da fermentação de bebida alcoólica a base de mel

João Ivysson Assunção Silva
Maria Júlia Pereira Davi
Manoel Phellipe de Souza Fernandes
Vinícius José Barros de Oliveira
Elias Silva Gallina
Fernanda Matias

Resumo: A apicultura é uma atividade importante para diversas regiões do Brasil, especialmente a semiárida. A competitividade do mercado atrelada a quedas consideráveis na produção devido às condições de estiagem tem intensificado a procura pela diversificação no setor. Com isso, o hidromel, bebida resultante da fermentação alcoólica do mel, surge como alternativa para reerguer e valorizar a apicultora na região. Porém, a fermentação dessa bebida demanda quantidade considerável de tempo, problema comum às demais bebidas fermentadas, o que incentiva a busca por novas tecnologias fermentativas. O objetivo deste trabalho foi analisar geneticamente linhagens comerciais de S. *cerevisiae*, visando selecionar a mais adequada para desempenhar a fermentação, e caracterizar quimicamente o processo fermentativo da linhagem escolhida. O processo fermentativo foi realizado durante 15 dias, sendo acompanhadas as variáveis: teor alcoólico, grau brix, acidez total, pH, açúcares solúveis totais e crescimento microbiano. As linhagens Labin II, III e V apresentaram processos fermentativos exemplares, com elevado redução do °brix, consumo de açúcares solúveis totais e também produção alcoólica, que atingiu níveis de 6,55, 8,55 e 7,7 %. As linhagens citadas se mostraram adequadas para rápida produção do hidromel, uma vez que esta ocorreu num curto período de fermentação e sem necessidade de suplementação do mosto.

1. INTRODUÇÃO

A produção de mel é uma atividade importante para diversas regiões do Brasil, em especial o semiárido nordestino que conta com um mel de alta qualidade, com baixos índices de contaminantes (LEITE *et al.*, 2021). Essa característica confere a região Nordeste uma posição privilegiada no contexto competitivo do mercado (AIRES-NETO & CARVALHO, 2017; VIDAL, 2019), entretanto as quedas consideráveis na produção, devido a condições de estiagem e mudanças no comportamento das abelhas, com os altos índices de enxameação, tem intensificado a procura pela diversificação no setor (PEREIRA *et al.*, 2017; SOUZA *et al*, 2021). Além da extração de produtos nobres das colmeias, novos produtos derivados de mel devem ser desenvolvidos para manter a viabilidade da apicultura, assim como elevar sua rentabilidade. O hidromel, bebida resultante da fermentação alcoólica do mel surge como alternativa. Sendo uma bebida que já possui notoriedade histórica e cultural, o produto vem progressivamente ganhando importância econômica devido às propriedades terapêuticas atribuídas ao mel e pela crescente demanda de produtos gourmet (MENDES-FERREIRA *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2022).

O hidromel é uma bebida alcoólica tradicional em países europeus, contendo de 8 a 18% (v/v) de álcool, resultado da fermentação alcoólica do mel diluído por leveduras, ao qual podem ser adicionadas ervas e frutas (GUPTA & SHARMA, 2009; MENDES-FERREIRA *et al.*, 2010). Apresentando sabor e aroma característicos, o hidromel contém açúcares, vitaminas, ácidos e antioxidantes dentre outros componentes. Sua constituição está intimamente relacionada com a composição do mel, mas também depende de ingredientes adicionais, variando durante etapas do processo tecnológico, como na fermentação, tratamento térmico e armazenamento (KRUŽÍK *et al.*, 2022).

Sendo um processo demorado, a fermentação do hidromel pode levar de meses até anos, e depende de diversos fatores, especialmente a variedade de mel, a linhagem de levedura, controle do pH e nutrição microbiana (NAVRÁTIL *et al.*, 2001; PEREIRA *et al.*, 2009; ROLDÁN *et al.*, 2011). Um desafio para os produtores de hidromel é reduzir o tempo de fermentação sem perder suas propriedades organolépticas. Apesar de alguns estudos obtiverem bons resultados ao aperfeiçoar o preparo do mosto com suplementação nutricional, reduzindo o tempo de fermentação, esses acompanharam um acréscimo geral no processo de produção do hidromel (PEREIRA *et al.*, 2013; CZABAJ *et al.*, 2017; SROKA & SATORA, 2017).

A seleção das leveduras também influencia o processo fermentativo. O uso de linhagens de leveduras indígenas e comerciais produz bons resultados, reduzindo perdas por contaminação (MENDES-FERREIRA *et al.*, 2010). Entretanto, embora o uso dessas leveduras potencialize a produção de hidromel, alguns problemas ainda persistem como a falta de uniformidade do produto final, fermentação lenta ou terminada prematuramente e agregação de odores anormais. Tais problemas estão comumente associados a possíveis fatores de estresse como a temperatura, o baixo pH, estresse osmótico e toxicidade do etanol, além de baixas concentrações de nitrogênio e outros nutrientes essenciais (PEREIRA *et al.*, 2019; SCHWARZ *et al.*, 2020). Assim como na produção de vinhos, a resistência às condições estressantes é um importante critério na seleção de leveduras para produção de hidromel.

A *Saccharomyces cerevisiae* é a principal levedura utilizada na fabricação de bebidas fermentadas como o vinho e a cerveja. A mesma espécie é utilizada na produção de hidromel. Este microrganismo é empregado por apresentar alta eficiência fermentativa, rápido crescimento, idoneidade na produção de etanol e capacidade de resistir a ambientes ácidos e com altas variações dos níveis de etanol e oxigênio (PEREIRA *et al.*, 2019). Todo esse conjunto de características é somado à grande compreensão de sua biologia, sendo o organismo modelo para experimentos genéticos e de genoma completamente sequenciado.

A busca por linhagens de *S. cerevisiae* mais apropriadas para a fermentação de mel se justifica por estas apresentarem diferenças substanciais. Métodos moleculares baseados no polimorfismo de ácidos nucléicos são os mais indicados para detectar diferenças entre linhagens, uma vez que não dependem do estado fisiológico da célula, são de elevada precisão e reprodutibilidade (SCHACHERER *et al.*, 2009; PETER *et al.*, 2018). A identificação de linhagens comerciais capazes de entregar maior eficiência no processo fermentativo representa um importante avanço na tecnologia de fabricação do hidromel. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi analisar geneticamente 10 linhagens de *S. cerevisiae* das marcas Lalvin e Red Star, determinando qual linhagem é mais viável para participar do processo de fermentação; e caracterizar quimicamente os aspectos do processo fermentativo desempenhado pela linhagem selecionada, visando a obtenção de um método mais rápido e eficaz para a produção desta bebida.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. ANÁLISE GENÉTICA

2.1.1 LINHAGENS ESTUDADAS

Foram obtidas 10 linhagens de *S. cerevisiae* comerciais utilizadas para a fabricação de vinho das marcas Lalvin e Red Star (Tabela 1).

Tabela 1 - Linhagens de leveduras utilizadas e suas respectivas marcas

Linhagens	Marca	Denominação simplificada
Pasteur Champagne	Red Star	Labin 1
Pasteur Red	Red Star	Labin 2
Cotê dês Blancs	Red Star	Labin 3
K1-V1116	Lalvin	Labin 4
Premier Cuveé	Red Star	Labin 5
Selection ICV D-47	Lalvin	Labin 6
71B-1122	Lalvin	Labin 7
Montrachet	Red Star	Labin 8
Bourgovin RC 212	Lalvin	Labin 9
EC-1188	Lalvin	Labin 10

2.1.2 MEIO DE CULTURA

Para cultivo e manutenção foi utilizado o meio YPD (Tabela 2) na forma líquida ou sólida (com adição de Agar) (ANGELIS & VALSECHI, 2006). As linhagens foram cultivadas durante 24h-48h à 24 ºC-25 ºC.

Tabela 2 - Fórmula do meio de cultivo YPD

Glicose	20g
Peptona	10g
Extrato de levedura	5g
Agar*	17g
Água destilada	q.s.p. 1000 ml

*Adicionado apenas no meio sólido

2.1.3 CRIOPRESERVAÇÃO

As linhagens da levedura *S. cerevisiae* utilizadas foram mantidas a -15 ºC em tubos de criopreservação contendo o meio de YPD suplementado com glicerol (50% v/v). Antes da utilização, cada cepa foi semeada em placas com YPD e incubada durante 48 horas a 25 ºC.

2.1.4 EXTRAÇÃO E AMPLIFICAÇÃO DO DNA DE LEVEDURA

Para extração do DNA foi utilizado o *Yeast Genomic DNA Purification Kit* (Amresco), conforme recomendação. Para análise de integridade e pureza, o DNA foi fracionado em gel de agarose 1% (p/v) em tampão TBE 1X (Tabela 3), o qual também foi utilizado como tampão de corrida (SAMBROOK & RUSSEL, 2001). As amostras de DNA foram aplicadas no gel com 1/8 do volume de corante de corrida *Blue Green* (LGC Biotecnologia) tendo como padrão de peso molecular *DNA ladder* 100 pb (Green Bio Resource).

Neste trabalho foram utilizadas duas abordagens para avaliar a resposta específica, tendo em vista a confiabilidade do resultado e reprodutibilidade do ensaio utilizando-se outras linhagens de *S. cerevisiae*. A primeira, para amplificar os fragmentos de DNA ribossomal (ITS1 – 5,8S – ITS2) foram utilizados os *primers* ITS1 (5' TCCGTAGGTGAACCTGCGG 3') e e ITS4 (5' TCCTCCGCTTATTGATATGC 3') conforme White *et al* (1990). A segunda abordagem, para amplificar a região SSU – 18S, foram utilizados os *primers* NS1 (5' GTAGTCATATGCTTGTCTC 3') e NS8 (5' TCCGCAGGTTCACCTACGGA 3') conforme White *et al*. (1990). A reação de amplificação foi feita utilizando o kit 2x PCR Mix (LGC Biotecnologia). A amplificação foi realizada em termociclador (Amplitherm Thermal Cyclers TX96Plus) programado para 40 ciclos após desnaturação inicial a 94ºC por 3 minutos. Cada ciclo de amplificação compreendia de 3 etapas: desnaturação a 94ºC por 1 minuto, anelamento a 55 ºC por 30 segundos e extensão a 72 ºC por 1 minuto, com extensão final de 72 ºC por 5 minutos. Para análise da amplificação aplicou-se 4µl do produto final de PCR com o corante *Blue Green* (LGC Biotecnologia) em gel de agarose a 1%. A eletroforese ocorreu a 120 V, 80 mA por 30 minutos. Os produtos de PCR foram revelados em transiluminador UVB (Locus Biotecnologia – modelo LBT 20X20 ST) e comparados com o marcador molecular *DNA ladder* 100 pb (Green Bio Resource).

2.1.5 REAÇÃO RAPD

Para a obtenção do polimorfismo foi utilizado o *primer* OPA-11 (5' CAATCGCCGT 3') segundo Antonini *et al*, 2004, onde nos tubos da reação continham 12,5 µl da mistura – 2x PCR Mix (1,5 Mm de $MgCl_2$) (LGC Biotecnologia), 9 µl de água pura, 1µl de DMSO, 1µl do *primer* e 0,5 µl de DNA da amostra com um volume final de 24,5 µl. A amplificação foi realizada em termociclador (Amplitherm Thermal Cyclers TX96Plus) programado para 50 ciclos. Cada ciclo de amplificação compreendia de 3 etapas: desnaturação a 94 ºC por 1 minuto, anelamento a 35 ºC por 2 minutos e extensão a 72 ºC por 1 minuto, com extensão final de 72ºC por 10 minutos. Para análise da amplificação, aplicou-se 10µl do produto final de PCR corado com corante *Blue Green* (LGC Biotecnologia) em gel de agarose 1%. A eletroforese ocorreu a 100 V, 80 mA por 40 minutos. Os produtos de PCR foram revelados em transiluminador UVB (Locus Biotecnologia – modelo LBT 20X20 ST) e comparados com o marcador molecular *DNA ladder* 100 pb (Green Bio Resource).

2.1.6 BIOINFORMÁTICA

Para avaliação das sequências do gene 26S e da região intergênica provenientes de *S. cerevisiae* depositadas em bancos de dados genômicos foram utilizados os bancos de dados National *Center for Biotechnology Information* (NCBI) e o *Basic Local Alignment and Search Tool* (BLAST). Todas as sequências foram recuperadas no formatp FASTA. Primeiramente, estas foram utilizadas para avaliar as possíveis enzimas de restrição a serem utilizadas no ensaio de RFLP. Cada uma das sequências de cada um dos genes foi analisada no programa *on line* WebCutter 2.0 (HEIMAN, 1997). Posteriormente, as sequências foram alinhadas no programa BioEdit (HALL, 1999) e submetidas ao programa MEGA 5.2 (TAMURA *et al*., 2011) para a construção da árvore filogenética baseada em *Maximum Likelihood*. Para o alinhamento foi utilizado penalidade de início 10 e de continuação 5. Para construção da árvore filogenética foi utilizado o teste Tamura-3-parâmetros (TAMURA, 1992) com 500x de *bootstrap*.

2.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO PROCESSO FERMENTATIVO

Como já abordado, a produção do hidromel se resume em cinco etapas principais: mosturação, inoculação, fermentação, trasfega e pasteurização. Como as duas últimas etapas são voltadas para adequação da bebida ao consumo, somente as três primeiras etapas foram realizadas. Estes processos foram realizados no Laboratório de Biorreatores, Nanobiotecnologia e Inovação (LABIN), sendo estes descritos abaixo.

2.2.1 MOSTURAÇÃO

O mel utilizado para produção do hidromel foi o mel de *Apis mellifera*, adquirido comercialmente a partir de produtores locais, tentando determinar um único produtor como fornecedor, visando evitar maiores variações na composição química do mel, naturalmente muito inconstante (FINCO, 2010). Se existente, tal variação pode influenciar diretamente no resultado das fermentações, que geram um produto intimamente associado às características do substrato (GUPTA; SHARMA, 2009). Como o objetivo do trabalho foi comparar a eficiência fermentativa de diferentes linhagens, o mosto não foi submetido à suplementação.

Para evitar problemas com contaminação, foram realizadas análises da microbiota natural do mel a ser utilizado. Para tal, os méis foram inoculados em meio BDA (Batata, Dextrose e Ágar), visando avaliar a presença de microrganismos competidores que pudessem vir a atrapalhar a fermentação. Quando tais características não foram detectadas, o mel pôde ser utilizado.

O mel obtido foi submetido à diluição em água mineral (1:4) de modo a produzir um mosto com ºBrix inicial entre 14 e 20 °Bx, normalmente utilizado no Brasil (LIMA; BASSO; AMORIM, 2008), possibilitando a produção de hidromel com teor alcoólico entre 7 e 10 %, aproximadamente. A mistura obtida foi submetida a tratamento térmico à 60 °C por 10 minutos, sob agitação constante, evitando a formação acentuada de espuma e a caramelização do açúcar. Após o aquecimento, o mosto foi arrefecido até temperatura ambiente.

2.2.2 INOCULAÇÃO

Foram realizados dez processos fermentativos, cada um deles utilizando um inóculo com uma diferente linhagem de *Saccharomyces cerevisiae*, denominadas Labin I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII, IX e X. Para produção dos inóculos, essas linhagens foram cultivadas em meio YPD líquido (*Yeast Extract*, *Peptone*, *Dextrose*) e, em seguida, em YPD sólido, por meio de esgotamento, avaliando crescimento e a presença de outros microrganismos no inóculo. Quando o inóculo apresentou crescimento e se mostrou livre de contaminantes, esse foi utilizado para fermentação.

Para a inoculação, transferiu-se o mosto à temperatura ambiente para erlenmeyers estéreis de 125 mL no interior de Cabine de Segurança Biológica (Airstream® Class II Type A2 BSC, Gen 3 (S-Series)). Para cada fermentação, 15 erlenmeyers foram preenchidos com 100 mL de mosto e em seguida inoculados com 1 mL de inóculo previamente cultivado por 48 h a temperatura ambiente.

2.2.3 FERMENTAÇÃO

A fermentação foi realizada em batelada, onde os erlenmeyers foram vedados com rolha de borracha acopladas a mangueiras, as quais tiveram suas extremidades inseridas em água, permitindo a saída do dióxido de carbono (CO_2) gerado durante a fermentação e promovendo a manutenção do ambiente anaeróbico, exigido para fermentação alcoólica. Os erlenmeyers inoculados foram transferidos para estufa com temperatura controlada em 27 °C. O período total de fermentação foi de 15 dias, sendo uma das amostras removida diariamente do sistema e em seguida analisada de modo a acompanhar o desenvolvimento da fermentação. Todo este processo foi realizado em duplicata.

2.3 ANÁLISE DAS VARIÁVEIS DA FERMENTAÇÃO

Para permitir o acompanhamento da fermentação, as seguintes variáveis foram quantificadas: crescimento celular, °Brix, teor alcoólico, potencial hidrogeniônico (pH), acidez total e açúcares totais. Para tal, os métodos descritos abaixo foram utilizados.

2.3.1 CRESCIMENTO CELULAR

O crescimento celular foi avaliado por turbidimetria (PAGÉ; DUFOUR, 1976) em espectrofotômetro de UV-visível (Bel photonics®, SP 2000 UV) a 600 nm, comprimento de onda recomendado em literatura para avaliação do crescimento de *S. cerevisiae* (BO *et al.*, 2016; CAVALHEIRO, 2013). Para tal, uma alíquota de 3,5 mL foi removida da amostra e transferida para cubeta de vidro com auxílio de pipeta automática, sendo essas inseridas no equipamento e comparadas com a amostra padrão, o mosto não inoculado, cuja transmitância foi ajustada para 100 %, obtendo assim, uma absorbância igual a 0. A absorbância obtida para as amostras é diretamente proporcional à quantidade de células lá presentes.

2.3.2 QUANTIFICAÇÃO DO TEOR ALCOÓLICO E DO °BRIX

A quantificação do teor alcoólico e do ºBrix foi realizada com auxílio de refratômetro analógico, método recomendado pela legislação (MAPA, 2011) e capaz de medir a quantidade de sólidos solúveis em suspensão, assim como o conteúdo alcoólico, em poucos segundos com apenas uma ou duas gotas da amostra. Para tal, a amostra foi homogeneizada e 80 µL da mesma foi transferido para o medidor do refratômetro com auxílio de pipetas automáticas. Antes da utilização do refratômetro, o mesmo foi submetido à calibração com água destilada (CONSIDINE; FRANKISH, 2014; MORAIS, 2013). Além disso, foi realizada correção do °Brix adquirido pela medição, que varia de acordo com a temperatura, indicado a 20 °C, realizando-a com base em quadro presente na legislação (Anexo I) (MAPA, 2011).

2.3.3 AFERIÇÃO DO PH

A determinação do pH foi realizada pelo método potenciométrico (MAPA, 2013), com auxílio de potenciômetro de bancada (HANNA® HI 2214)**,** o qual foi previamente calibrado com três soluções tampão, com pHs iguais a 4, 7 e 10. Após a calibração, 5 mL de amostra foram expostos ao contato com o eletrodo do potenciômetro até que o mesmo determinasse o valor do pH.

2.3.4 QUANTIFICAÇÃO DA ACIDEZ TOTAL

A acidez total foi determinada pelo método titulométrico em NaOH (IAL, 2008; MAPA, 2008). Inicialmente, padronizou-se a solução de hidróxido de sódio com solução de biftalato de potássio ($C_8H_5KO_4$), com o intuito de encontrar o valor correspondente ao fator f, necessário para o cálculo da acidez. Para tal, pesou-se 3,5 g de biftalato, sendo então submetido a aquecimento à 75 °C em estufa durante 90 minutos. Em seguida, uma alíquota de 0,6 g de biftalato foi pesada e diluída em 1 mL de água destilada. A esta mistura, 3 gotas de fenolftaleína 1% foram adicionadas, possibilitando, em seguida, a realização da titulação com NaOH 0,1 N, observando o volume de NaOH deslocado para atingir o ponto de viragem. Este procedimento foi realizado em triplicata, realizadando média aritmética do peso das 3 amostras de biftalato e dos 3 volumes deslocados de NaOH. O resultado obtido foi utilizado para determinar o fator f, calculado pela equação a seguir:

$$f = \frac{\text{Média do peso do biftalato/peso molecular do bifitalato}}{\text{Volume de NaOH deslocado (L)} \times N(=0{,}1)} \quad \text{Eq. 1.}$$

Realizada a padronização, 1 mL de hidromel foi diluído em 49 mL de água destilada em erlenmeyer, sendo a mistura acrescida de 3 gotas de fenolftaleína 1 %, realizando a titulação com auxílio de bureta de 25 mL preenchida com NaOH 0,1 N. Durante a titulação, a amostra deve sofrer agitação constante, a qual deve parar quando a mesma atingir o ponto de viragem, ou seja, a amostra permanecer com coloração rosa por, no mínimo, 10 segundos. O valor deslocado de NaOH deve ser anotado, possibilitando o cálculo da acidez total pela seguinte equação:

$$\text{Acidez } (\text{mEq.}\,100^{-1}) = \frac{\text{Volume deslocado} \times f \times N \times 100}{\text{Quantidade de amostra utilizada}} \quad \text{Eq. 2.}$$

2.3.5 QUANTIFICAÇÃO DOS AÇÚCARES TOTAIS

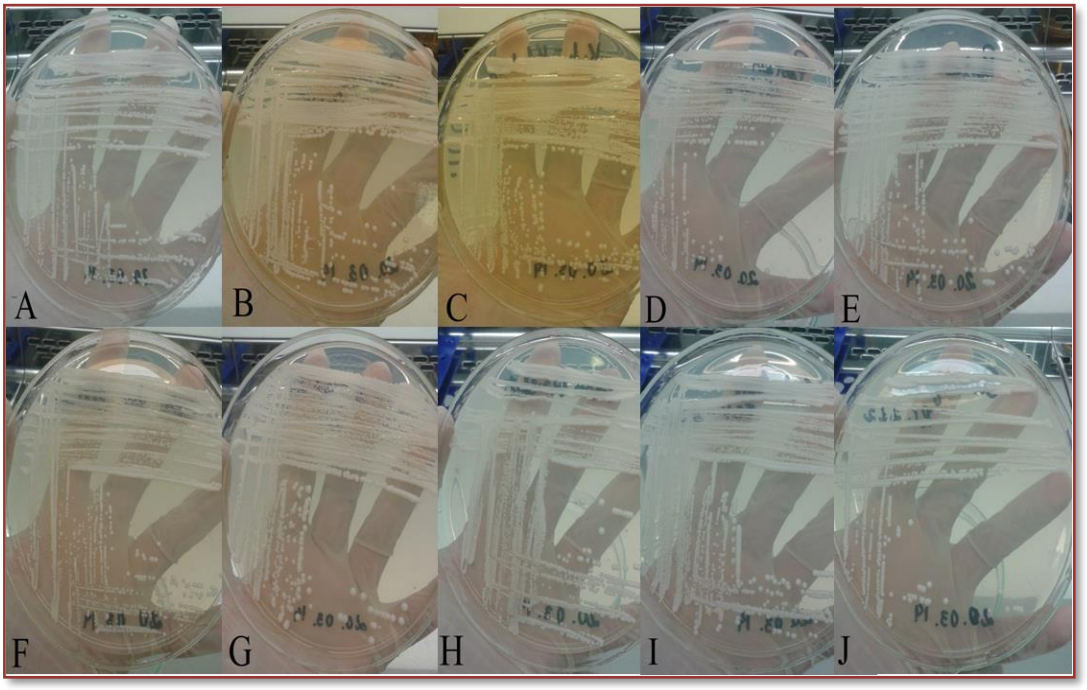
A quantificação dos açúcares totais foi realizada pelo método de determinação do Hidroximetilfurfural (HMF), também conhecido como método da Antrona (IAL, 2008; MORAIS, 2013). Para este método, uma solução padrão de glicose (1mg de glicose:10mL de água) e uma solução de antrona (200 mg de antrona, ~100 mL de H_2SO_4) foram preparadas. A solução de glicose foi diluída nas concentrações de 10, 20, 30 e 40 µg/L, as quais foram transferidas para tubos de ensaio, 1 mL para cada, inserindo-os em banho de gelo. No banho, adicionou-se 2 mL de solução de antrona sob agitação constante, promovendo uma reação extremamente exotérmica. Em seguida, os tubos foram levados para banho-maria em água fermente por 8 minutos. Durante o aquecimento ocorre a quebra de açúcares pela solução de antrona, formando o produto

HMF, o qual apresenta cor azul-esverdeada característica. Ao fim desse período, os tubos foram novamente inseridos em banho de gelo, sendo a mistura em seu interior transferida para cubetas de vidro e quantificada quanto a absorbância em espectrofotômetro de UV-visível (Bel photonics®, SP 2000 UV) a 620 nm, sendo o resultado diretamente proporcional a quantidade de açúcares presentes. Em seguida, o mesmo processo foi realizado com a amostra diluída (0,05 %) em água destilada, adquirindo a absorbância específica para cada uma das amostras, sendo possível quantificar a concentração de glicose (mg/mL) na amostra a partir da curva padrão de glicose produzida.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

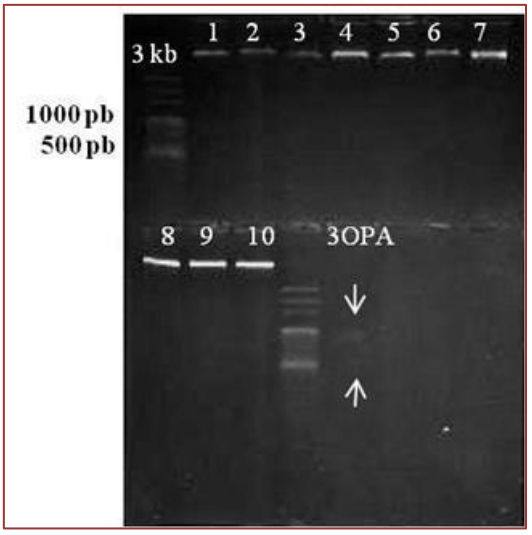
Todas as 10 linhagens de *S. cerevisiae* utilizadas apresentaram crescimento satisfatório em meio YPD (Figura 2) e permaneceram viáveis após reativação das amostras criopreservadas.

Figura 20 - Crescimento das linhagens de S. cerevisiae em placa contendo meio YPD. (A) EC-1118; (B) Premier Cuveé; (C) K1-V1116; (D) Pasteur Champagne; (E) Pasteur Red; (F) Cotê des Blancs; (G) 71B-1122; (H) Montrachet; (I) Selection ICV D-47; (J) Bourgovin RC 212



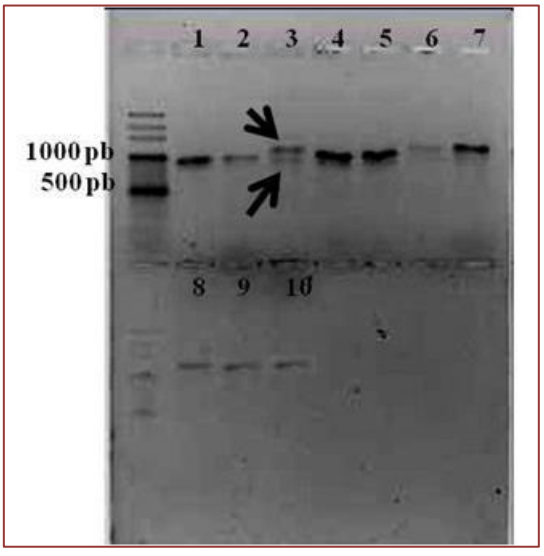
O DNA de todas as amostras foi efetivamente extraído (Figura 3). A análise de integridade e pureza em gel de agarose demonstrou que algumas amostras possuíam mais material genético que outras, o que foi um parâmetro para sua utilização nas reações de amplificação. As amostras que apresentaram maior fluorescência foram utilizadas em menor quantidade (0,5 µL) do que aquelas que apresentaram menor fluorescência (1 µL). Isso porque a fluorescência está diretamente relacionada com a quantidade de DNA contido naquela amostra. Utilizou-se dessa forma indireta de quantificação, pois não havia disponível cubeta de quartzo para fazer uma quantificação mais precisa em espectrofotômetro.

Figura 2 - Extração do DNA amplificação randômica com o *primer* OPA11. 1 - Pasteur Champagne, 2 - Pasteur Red, 3 - Cotê dês Blancs, 4 - K1-V1116, 5 - Premier Cuveé, 6 - Selection ICV D-47, 7 - 71B-1122, 8 - Montrachet, 9 - Bourgovin RC 212, 10 - EC-1188. Marcador de peso molecular: 100 pb, destacando os tamanhos de 3 kb, 1000 pb e 500 pb. Setas indicando a amplificação randômica na amostra 3



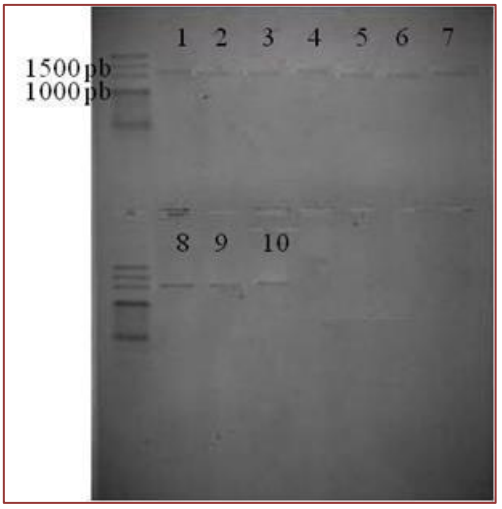
A região ITS de todas as amostras foi amplificada (Figura 4) e geraram dois fragmentos de amplificação em todas as linhagens. Esse fragmento é amplamente utilizado para caracterização da espécie *S. cerevisiae* e a região do DNA mais sequenciado para identificação e caracterização de fungos (EGIDI *et al.*, 2020). As regiões ITS são flanqueadas por segmentos conservados e relativamente curtas (500 pb a 800 pb), além de aparecer em grande número de cópias no genoma, o que permite que essas regiões sejam amplificadas e sequenciadas com facilidade (FUNGARO, 2000). O que pode ter gerados os dois *amplicons* das amostras analisadas (setas), já que os dois fragmentos ficam próximos a 800 pb, um deles mais próximo de 1000 pb, o que fica bastante evidente na amostra 3.

Figura 3 - Regiões ITS amplificadas. 1 - Pasteur Champagne, 2 - Pasteur Red, 3 - Cotê dês Blancs, 4 - K1-V1116, 5 - Premier Cuveé, 6 - Selection ICV D-47, 7 - 71B-1122, 8 - Montrachet, 9 - Bourgovin RC 212, 10 - EC-1188. Marcador de peso molecular: 100 pb, destacando os tamanhos de 1000 e 500 pb. Setas indicando a presença de dois *amplicons* na amostra 3



A amplificação do gene 18S rDNA com os *primers* NS gerou apenas um *amplicon* (Figura 4) o que pode indicar maior especificidade dos *primers* utilizados. A região 18S apresentou o tamanho esperado em torno de 1500 pb, conforme comparação com o marcador molecular.

Figura 4 - Região SSU amplificadas. 1 - Pasteur Champagne, 2 - Pasteur Red, 3 - Cotê dês Blancs, 4 - K1-V1116, 5 - Premier Cuveé, 6 - Selection ICV D-47, 7 - 71B-1122, 8 - Montrachet, 9 - Bourgovin RC 212, 10 - EC-1188. Marcador de peso molecular: 100 pb, destacando os tamanhos de 1500 pb e 1000 pb. Setas indicando a presença de dois *amplicons* na amostra 3



A fim de esclarecer as diferenças obtidas na amplificação, principalmente com relação à região intergênica, sequências dessas regiões depositadas em bancos de dados genômicos foram recuperadas e analisadas em programas de bioinformática. Comparando as árvores filogenéticas construídas (Figuras 5 e 6), pode-se observar que a região intergênica contendo os genes ITS1, 5,8S e ITS2 rDNA teve menor distância dos clados do que o gene 18S rDNA. Além disso, a região 18S apresentou mais clados que a região ITS indicando que essa região é menos conservada em *S. cerevisiae* do que a região ITS. Esse dado é interessante, pois como relatado anteriormente, de acordo com a bibliografia, a região ITS é mais mutável que a região 18S (FUNGARO, 2000). No entanto, ao obsevar as duas árvores, se verifica exatamente o contrário.

A avaliação do gene 18S rDNA, aparentemente, é mais eficiente para diferenciar cepas dentro da espécie de *S. cerevisiae*. Juntando-se os dados obtidos da bibliografia de que a região intergênica pode ter entre 500 e 800 pares de base com os dados obtidos na amplificação e nas árvores filogenéticas, é bastante possível, que nessas amostras haja dois tipos de regiões intergênicas. Além disso, todas as sequências dessa região recuperadas em bancos de dados genômicos, possuíam em torno de 500 pb o que pode explicar a proximidade dos clados. A purificação e sequenciamento de ambos os *amplicons* poderá elucidar se esses *amplicons* são apenas uma amplificação inespecífica da região ITS ou se há duas regiões ITS distintas.

Figura 5 - Árvore filogenética das sequências referentes à região ITS disponíveis em bancos de dados e analisadas neste trabalho. Análise de Máxima Verossimilhança com teste filogenético Tamura-3-parâmetros (TAMURA, 1992)

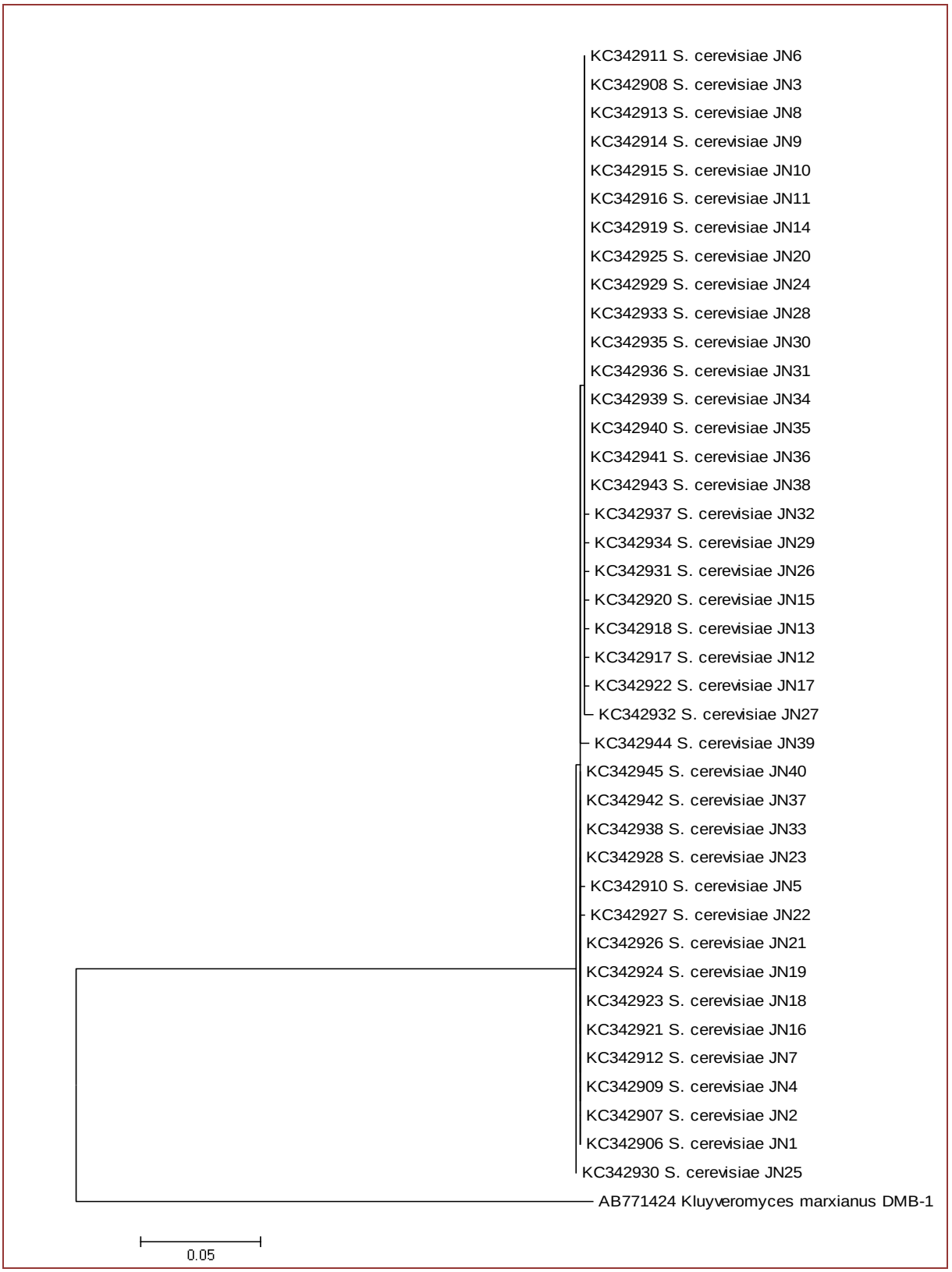
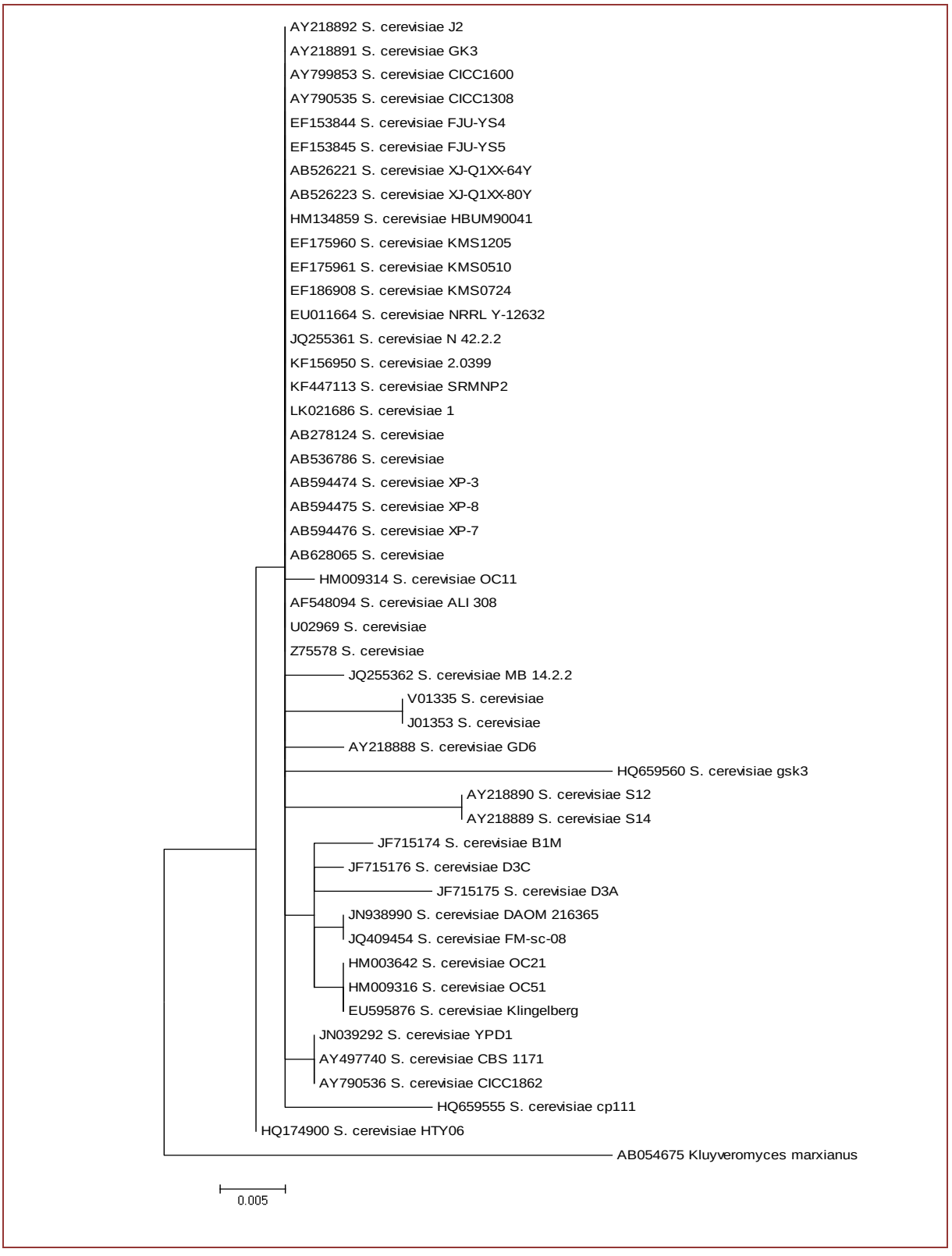


Figura 6 - Árvore filogenética das sequências referentes ao gene 18S rDNA disponíveis em bancos de dados e analisadas neste trabalho. Análise de Máxima Verossimilhança com teste filogenético Tamura-3-parâmetros (TAMURA, 1992)



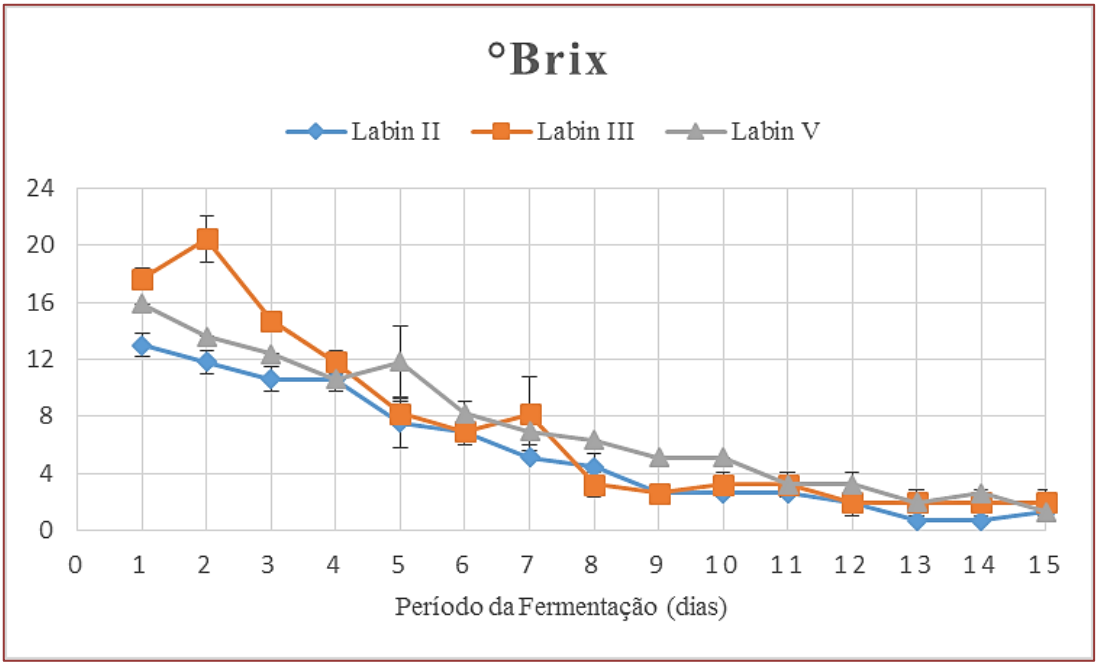
A análise da variabilidade genética das leveduras foi feita através da reação de RAPD, com o uso do *primer* OPA-11 para amplificação do DNA e identificação de polimorfismos nas sequências destas. A diferença nos perfis RAPD gerada a partir de diferentes espécies, ou de várias estirpes da mesma espécie, depende da diferença nas sequências de DNA dentro do genoma. A análise de RAPD tem sido amplamente utilizada na caracterização de estirpes de levedura para estudar a variabilidade genética entre os isolados de *S. cerevisiae* (CAPECE *et al*. 2004).

Apenas a amostra 3, Cotê dês Blancs, amplificou randomicamente utilizando-se o *primer* OPA-11 (Figura 3, setas), o que indica que esta cepa é diferente das demais. Na verdade, essa cepa se destacou nos diversos experimentos, já que apresentou dois fragmentos distintos na amplificação da região ITS e amplificação com o uso do *primer* OPA-11. No RAPD, a amostra 3 apresentou amplificações de tamanhos entre 1000 pb e 500 pb (setas). A amplificação de uma única linhagem não era esperada já que o OPA-11 é o *primer* randômico mais indicado para diferenciar cepas de *S. cerevisiae* (COUTO *et al*., 1996; FERNÁNDEZ-ESPINAR *et al*., 2003; GUIAMAL *et al*., 2011). Diante destes resultados, serão utilizados outros *primers* randômicos para tentar diferenciar as estirpes utilizadas neste estudo.

3.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO PROCESSO FERMENTATIVO

Foi realizado o acompanhamento diário da fermentação, determinando-se as variáveis para avaliar o seu progresso. As análises para determinação de grau Brix indicam que houve decréscimo na concentração de sólidos solúveis presentes ao longo do processo fermentativo, enquanto o teor alcoólico elevou-se gradativamente. Avaliando os resultados genéticos, crescimento celular e Brix, verificou-se que nem todas as linhagens se mostraram eficientes para biotrasnformação do mel. As linhagens Labin II, III e V se mostraram bastante eficientes quanto ao consumo dos açúcares durante o processo fermentativo, como mostrado no gráfico 1:

Gráfico 1 - °Brix das fermentações promovidas pelas linhagens Labin II, III e V, destacadas quanto a esta variável, durante todo o processo fermentativo

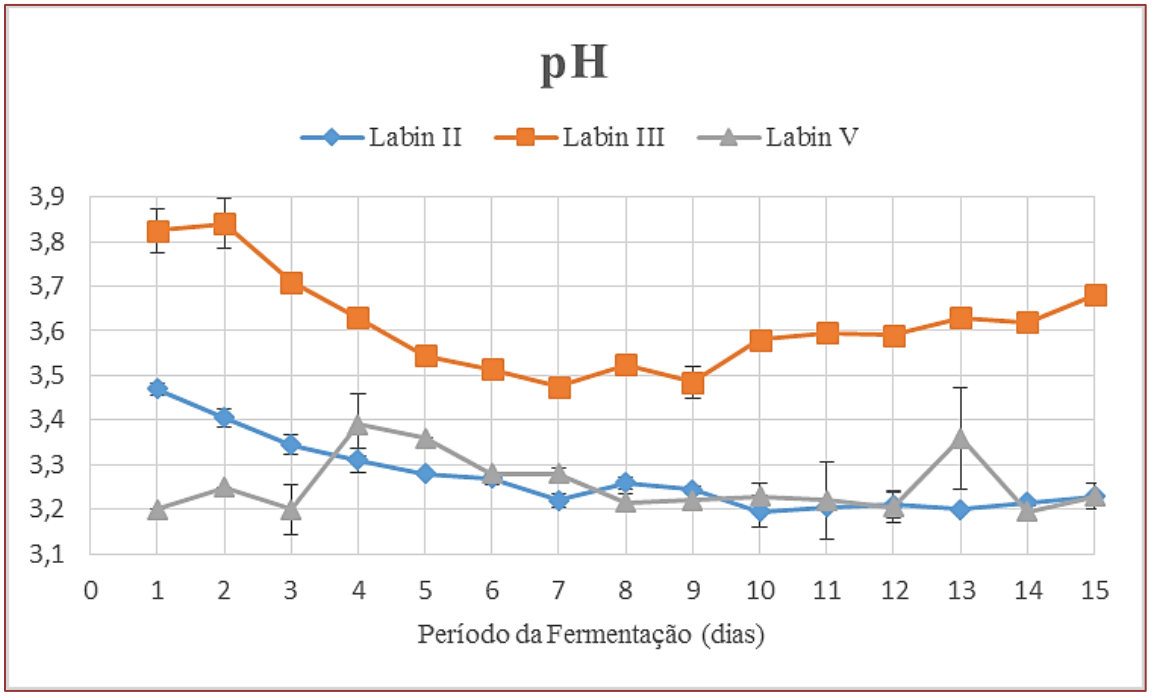


Fonte: Fernandes, 2017.

O Brix é normalmente utilizado como referencial para a quantidade de açúcares presentes no meio e sua redução foi ocasionada pela assimilação destes açúcares pela levedura, que ao metabolizá-los produz etanol, de modo a justificar o aumento do teor alcoólico ao longo do experimento. A estabilização das variáveis indica que o processo fermentativo ocorreu por completo, sendo assim, o período de 15 dias é mais do que suficiente para produção da bebida. Este, quando comparado a outros trabalhos apresenta-se diminuto, como no trabalho desenvolvido por Fernandes *et al.* (2009) onde o tempo médio de fermentação é de 60 dias. Apesar de Ferreira *et al.* (2010) ter reduzido o tempo de fermentação para 11 dias, este o fez através de suplementação do mosto com tartarato de potássio, ácido málico e fosfato de amônio dibásico, o que pode encarecer o processo produtivo e alterar o sabor da bebida.

O gráfico 2 mostra que não há grande variação do pH durante o processo fermentativo, havendo queda inicial seguida por estabilização próxima aos dias finais de fermentação. As três fermentações ocorreram com pHs próximos ao considerado ideal, que varia entre 3,5 e 4,0, com destaque a Labin III, que se manteve quase que inteiramente neste intervalo. Isto mostra que, uma possível suplementação poderia tornar este processo ainda mais eficiente, principalmente nas linhagens II e V.

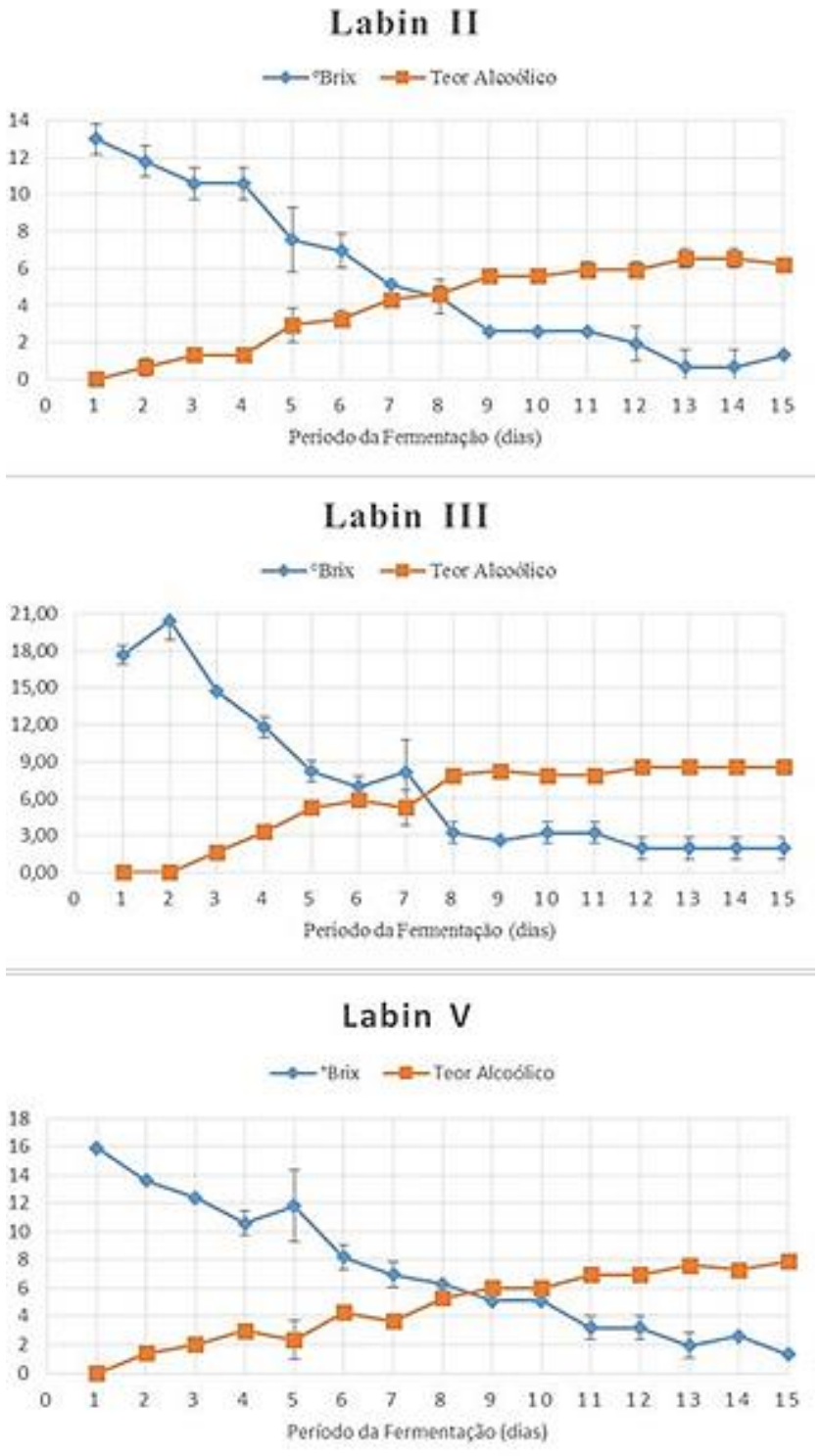
Gráfico 2 – pH referente aos processos fermentativos desenvolvidos pelas linhagens Labin II, III e V



Fonte: Fernandes, 2017.

Os gráficos abaixo (Gráfico 3) mostram que as linhagens II, III e V, além de apresentar maior estabilidade e produção alcoólica, consomem o açúcar quase que em sua totalidade durante o período necessário para fermentação, sendo o °Bx restante nestas fermentações provavelmente referentes a materiais não fermentáveis por essas leveduras. Essas linhagens foram selecionadas para as próximas etapas.

Gráfico 3 – Relação entre redução do °Bx e aumento do teor alcoólico nas linhagens Labin II, III e V

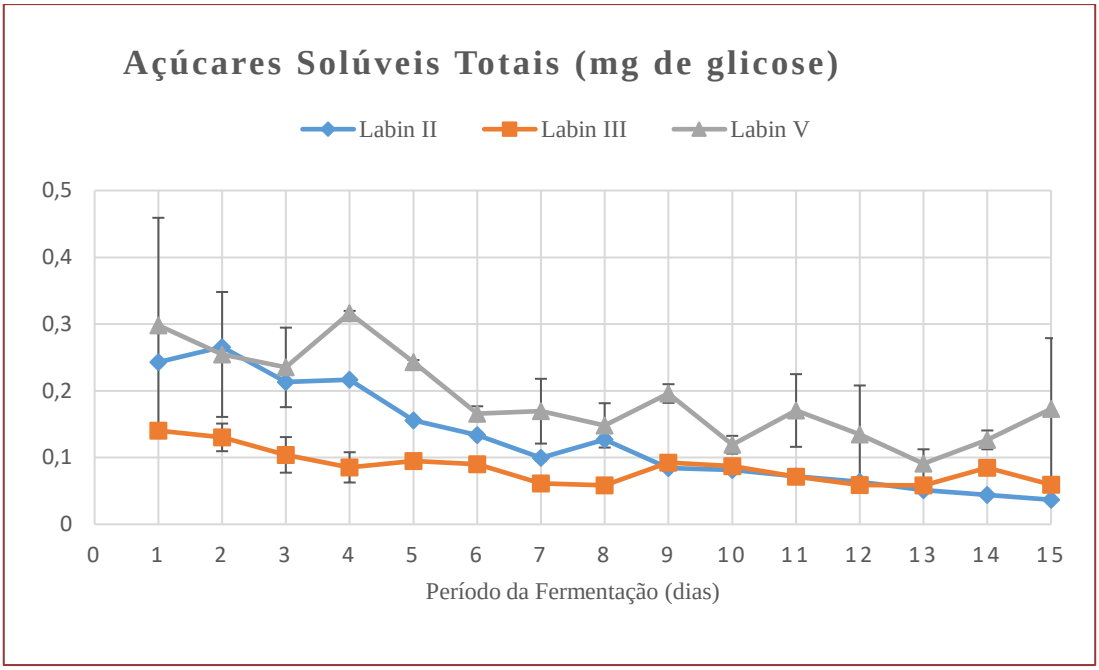


Fonte: Fernandes, 2017.

Em relação aos açúcares solúveis totais, houve um decréscimo gradual de sua quantidade, mantendo uma variação constante até o final do processo. Os açúcares presentes no mel são, em sua maioria, monossacarídeos, sendo a frutose e a glicose 80% do conteúdo total de açúcares, seguidos por 10% de sacarose e maltose (Pereira *et al.*, 2003). O método da antrona é específico para hexoses, promovendo a quebra da sacarose em glicose e frutose, e da maltose em duas moléculas de glicose. Como o principal

nutriente assimilado durante o processo fermentativo é a glicose, a maior parte desse monossacarídeo é consumida, sendo os açúcares solúveis totais, em sua maioria, a frutose, o que justifica a estabilidade desse índice ao final do processo (Gráfico 4).

Gráfico 4 – AST durante os 15 dias das fermentações promovidas pelas linhagens Labin II, III e V



Fonte: Fernandes, 2017.

Os resultados obtidos mostraram que existem diferenças entre os processos fermentativos desenvolvidos por diferentes linhagens de *S. cerevisiae*, havendo inclusive divergências antes mesmo do início destes processos, uma vez que nem todas as linhagens foram capazes de se adaptar ao mosto e, mesmo quando capazes, nem todas apresentaram taxas interessantes de conversão de açúcares em álcool, como foi o caso das linhagens, Labin I, VIII, IX e, principalmente, IV. Já as linhagens Labin II, III e V apresentaram processos fermentativos exemplares, com elevado redução do °brix, consumo de açúcares solúveis totais e também produção alcoólica, que atingiu níveis de 6,55, 8,55 e 7,7 %, respectivamente, havendo estabilização dessas variáveis antes mesmo do prazo final de 15 dias previamente estabelecido.

A partir da utilização da linhagem de *Saccharomyces cerevisiae* Labin III foi possível produzir o hidromel em um período de 15 dias, sem que fosse necessária complementação do mosto. Houve uma rápida assimilação do açúcar e aumento gradual no teor alcoólico, estabilizando-se próximo ao fim do processo.

REFERÊNCIAS

[1] AIRES-NETO, T.; CARVALHO, F. C. A meliponicultura tradicional no Rio Grande do Norte e arredores. In: FONSECA, VLI, Koedam, D. & HRNCIR, M. A abelha Jandaíra: no passado, presente e no futuro. Mossoró: EduFERSA, p. 109-114, 2017.

[2] ANGELIS, D. F.; VALSECHI, O. A. Monitoramento Teórico e prático da fermentação etanólica: Meios de Cultura para Leveduras. Rio Claro: Ll, 2006.

[3] COUTO, M. M. B. *et al*. Evaluation of molecular typing techniques to assign genetic diversity among Saccharomyces cerevisiae strains. Applied and Environmental Microbiology, v. 62, n. 1, p. 41-46, 1996.

[4] CZABAJ, S. *et al*. Effects of mead wort heat treatment on the mead fermentation process and antioxidant activity. Molecules, v. 22, n. 5, p. 803, 2017.

[5] EGIDI, A.; DI FELICE, F.; CAMILLONI, G. Saccharomyces cerevisiae rDNA as super-hub: the region where replication, transcription and recombination meet. Cellular and Molecular Life Sciences, v. 77, n. 23,

p. 4787-4798, 2020.

[6] FERNANDES, D., LOCATELLI, G. O., SCARTAZZINI, L. S., 2009. Avaliação de diferentes estirpes da levedura Saccharomyces cerevisiae na produção de hidromel, utilizando méis residuais do processo de extração. Evidência. 9, 29-42.

[7] FERNANDES, MANOEL PHELLIPE DE SOUZA. Comparação da eficiência fermentativa entre linhagens de *Saccharomyces cerevisiae* visando a produção de hidromel. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado), Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2017.

[8] FERNÁNDEZ-ESPINAR, T. M.; BARRIO, E.; QUEROL, A. Analysis of the genetic variability in the species of the Saccharomyces sensu stricto complex. Yeast, v. 20, n. 14, p. 1213-1226, 2003.

[9] FUNGARO, M.H.P. PCR na Micologia. Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, v.14, p. 12-16, 2000.

[10] GUIAMAL, Z. J. A.; HEDREYDA, C. T. Microsatellite and RAPD analysis of six local wine strains of Saccharomyces cerevisiae. Phil Sci Letts, v. 4, n. 2, p. 122-130, 2011.

[11] GUPTA, J. K.; SHARMA, R. Production technology and quality characteristics of mead and fruithoney wines: A review. Natural Product Radiance, v. 8, n. 4, p. 345–355, 2009.

[12] IAL - Instituto Adolfo Lutz, 1985. Normas Analiticas do Instituto Adolfo Lutz, métodos químicos e físicos para analises de alimentos, São Paulo, Instituto Adolfo Lutz.

[13] KRUŽÍK, V. *et al*. Characteristic parameters of honey wines and dessert meads. Czech Journal of Food Sciences, v. 40, n. 1, p. 42-50, 2022.

[14] LEITE, M. D. S. *et al*. Produção, comercialização e exportação de produtos apícolas: uma análise do desempenho da região nordeste brasileira. Research, Society and Development, v. 10, n. 10, p. e466101018897-e466101018897, 2021.

[15] MENDES-FERREIRA, A. M., COSME, F., BARBOSA, F., FALCO, B., INÊS, A., FAIA, A. M. Optimization of honey-must preparation and alcoholic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae* for mead production. Int J Food Microbiol. 144, 193-198, 2010.

[16] NAVRÁTIL, M.; ŠTURDÍK, E.; GEMEINER, P. Batch and continuous mead production with pectate immobilised, ethanol-tolerant yeast. Biotechnology Letters, v. 23, n. 12, p. 977-982, 2001.

[17] PEREIRA, A. P., DIAS, T., ANDRADE, J., RAMALHOSA, E., ESTEVINHO, L. M. Mead production: Selection and characterization assays of *Saccharomyces cerevisiae* strains. Food Chem Toxicol. 47, 2057–2063, 2009.

[18] PEREIRA, A. P., MENDES-FERREIRA, A., OLIVEIRA, J. M., ESTEVINHO, L. M., MENDES-FAIA, A. High-cell-density fermentation of *Saccharomyces cerevisiae* for the optimisation of mead production. Food Microbiol. 33, 114-123, 2013.

[19] PEREIRA, A. P. *et al*. Volatile composition and sensory properties of mead. Microorganisms, v. 7, n. 10, p. 404, 2019.

[20] PEREIRA, R. M. *et al*. Perspectivas e desafios do arranjo produtivo local (APL) da apicultura no Município de Ouricuri, Estado Pernambuco. Revista Semiárido De Visu, v. 5, n. 1, p. 30-37, 2017.

[21] PETER, J. *et al*. Genome evolution across 1,011 Saccharomyces cerevisiae isolates. Nature, v. 556, n. 7701, p. 339-344, 2018.

[22] ROLDÁN, A.; VAN MUISWINKEL, G. C. J.; LASANTA, C.; PALACIOS, V.; CARO, I. Influence of pollen addition on mead elaboration: Physicochemical and sensory characteristics. Food Chemistry, v. 126, n. 2, p. 574–582, 2011.

[23] SAMBROOK, J.; RUSSEL, D.W. Molecular cloning: a laboratory manual. 3.ed. New York: Cold Spring Harbor Laboratory Press, 2001.

[24] SCHACHERER, J. *et al*. Comprehensive polymorphism survey elucidates population structure of Saccharomyces cerevisiae. Nature, v. 458, n. 7236, p. 342-345, 2009.

[25] SCHWARZ, L. V. *et al*. Selection of low nitrogen demand yeast strains and their impact on the physicochemical and volatile composition of mead. Journal of Food Science and Technology, v. 57, n. 8, p. 2840-2851, 2020.

[26] SILVA, R. M. R. *et al*. Sensor virtual neural para monitoramento da fermentação de hidromel. Revista

de Engenharia e Tecnologia, v. 14, n. 1, 2022.

[27] SOUZA, C. O. *et al*. Consequências do uso excessivo de defensivos agrícolas em abelhas: uma das prováveis causas do CCD. In: Meio ambiente: enfoque socioambiental e interdisciplinar / Organizadores: Juliana Thaisa Rodrigues Pacheco, Mauricio Zadra Pacheco. Editora Atena. p. 164-171, 2021.

[28] SROKA, P.; SATORA, P.. The influence of hydrocolloids on mead wort fermentation. Food Hydrocolloids, v. 63, p. 233-239, 2017.

[29] TAMURA, K. Estimation of the number of nucleotide substitutions when there are strong transition-transversion and G+C-content biases. Mol. Biol. Evol., 9, p. 678-687, 1992.

[30] VIDAL, M. F. Comércio exterior do agronegócio do Nordeste: produtos apícolas. 2019.

[31] YEMN, E. W.; WILLIS, A. J., 1954. The estimation of carbohydrate in plant extracts by anthrone. The Biochem. J. 57, 508-514.

Capítulo 13

Sementes de Moringa oleifera: Substrato promissor para a obtenção de lipase de Aspergillus niger

Luciana Cristina Lins de Aquino Santana
Luana Dayse de Jesus Santos

Resumo: A Moringa oleifera é uma planta que vem sendo bastante estudada devido a sua grande multiplicidade de uso seja pela agricultura, indústria, medicina ou como fonte nutricional. As sementes de moringa possuem significativo teor de lipídeos, demonstrando potencial para serem utilizadas como substrato em processos fermentativos que visem a produção de lipase microbiana. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um processo biotecnológico para a obtenção de lipase de Aspergillus niger através da fermentação em estado sólido de sementes de moringa. Inicialmente as sementes de moringa foram secas à 60°C por 8 h e trituradas em moinho para a obtenção da farinha. Fermentações em estado sólido foram realizadas variando-se a umidade inicial da farinha de sementes de moringa em 30, 40, 50, 60, 70 e 80%. Extratos de cada fermentação foram obtidos e avaliados quanto a atividade hidrolítica utilizando azeite de oliva. A máxima produção de lipase foi obtida quando utilizando farinha contendo 70% de umidade inicial fermentada por 72 e 96 h e com farinha contendo 80% de umidade inicial fermentada por 96h (cerca de 14,0 U/g). As sementes de moringa demonstraram potencial para a produção de lipase de A. niger, no entanto são necessários estudos futuros para purificação e caracterização bioquímica da enzima.

Palavras-chave : Enzimas, Fermentação, Moringa, Biotecnologia

1. INTRODUÇÃO

As enzimas são empregadas na indústria farmacêutica, detergentes, biocombustiveis, têxtil, bebidas, nutrição animal, alimentos, couro, química fina, cosmética. A utilização de enzimas como biocatalisadores faz parte da denominada "química verde", uma vez que os processos resultam em redução de gastos de energia, matéria prima e menor geração de resíduos tóxicos. A lipase (triacilglicerol acil-hidrolases, EC 3.1.1.3), pertence a família das hidrolases serinas e possui capacidade de hidrólise de gorduras e óleos no interface óleo-água com liberação de ácidos graxos livres, diglicerídeos, monoglicerídeos e glicerol. Além disto, as lipases podem catalisar reações de esterificação, transesterificação e interesterificação em solventes orgânicos. Estas enzimas possuem vasta aplicação na indústria de detergentes, alimentícia, farmacêutica, papel, cosméticos e indústrias de síntese química (Pascoal et al., 2018). O mercado internacional de lipases deverá ultrapassar US$ 797,7 milhões até 2025, com aumento de 6,2% ao ano entre os anos de 2017 a 2025.

As lipases podem ser produzidas por plantas, animais e microrganismos. As lipases de plantas não são vantajosas do ponto de vista comercial, devido ao baixo rendimento para sua obtenção e as lipases de origem animal possuem desvantagens como a presença de aminoácidos de sabor amargo e de resíduos indesejáveis de origem animal. Particularmente, as lipases microbianas possuem um grande potencial biotecnológico, devido às diversas propriedades enzimáticas, especificidade do substrato, quimiosseletividade, regiosseletividade e estereosseletividade (Pascoal et al., 2018).

Ao longo dos anos, pesquisadores têm obtido lipases microbianas através da fermentação em estado sólido de resíduos agroindustriais tais como: sementes de abóbora (Santos et al., 2012), sementes de mangaba (Santos et al., 2017), bagaço de azeitona (Venâncio et al., 2018), bagaço do óleo da abóbora sem casca (Šibalić et al., 2020), mistura de *Prosopis juliflora*, casca de grama vermelha e torta do caroço de algodão (Mandari et al., 2020), dentre outros. Na busca de novos substratos para a obtenção de lipase microbiana, verificou-se que as sementes de moringa possuem em torno de 26% de lipídeos (Fernandes et al., 2021). A moringa é originária do oeste do Himalaia englobando partes do noroeste da Índia, Paquistão e Afeganistão, amplamente cultivada em alguns países Africanos, da América do Sul e do Sudeste Asiático (Saucedo-Pompa et al., 2018). Ao longo dos anos foi sendo cultivada em todo o semiárido nordestino, principalmente nos Estados do Maranhão, Paraíba, Piauí e Ceará, desenvolvendo-se bem em regiões quentes, semiáridas e úmidas e em terras arenosas ou argilosas bem drenadas (Passos et al., 2013).

Feitosa et. al. (2020) têm realizado a fermentação em estado sólido de sementes de moringa para a extração de compostos polifenólicos. Porém não foram encontradas pesquisas que relataram o uso das sementes de moringa para a produção biotecnológica de lipase microbiana. Também não há patentes sobre este tema registradas nas bases "Japan platform for patent information", "Espacenet patent" e Instituto Nacional da Propriedade Industrial (INPI). Diante do exposto, a motivação para este trabalho foi avaliar um possível potencial das sementes de moringa para a produção de lipase microbiana.

2. OBJETIVO

Este trabalho objetivou avaliar o potencial de sementes de moringa como substrato para a obtenção de lipase de *A. niger* por fermentação em estado sólido.

3. METODOLOGIA

3.1. SEMENTES DE MORINGA E MICRORGANISMO

As sementes de moringa foram adquiridas em uma propriedade particular localizada no município de Poço do Gado em Arara-PB, Brasil. O microrganismo *Aspergillus niger* (IOC 3677) foi adquirido da coleção de culturas do Instituto Oswaldo Cruz (Rio de Janeiro, Brasil), e preservados em tubos com ágar nutriente inclinado e estocados a 4oC.

3.2. PREPARO DA FARINHA DE SEMENTES DE MORINGA

As sementes de moringa foram previamente secas em secador à 60 °C por 8 horas. As sementes secas foram armazenadas em frascos de vidro com tampa rosqueada e apenas moídas antes do uso, em moinho tipo Wiley, com diâmetro médio de 1,06 mm.

3.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS SEMENTES DE MORINGA

A farinha de semente de moringa foi caracterizada quanto à composição físico-química. As análises realizadas foram: umidade, lipídios, cinzas, acidez e pH. Todas as análises foram executadas em triplicata, de acordo com metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2005). A umidade foi determinada por secagem em estufa com circulação forçada de ar, a 105ºC, por 2 h até massa constante. O teor de lipídios foi realizado por extração direta em Soxhlet com éter etílico. O teor de cinzas foi determinado por incineração em mufla a 550°C até massa constante. A acidez total foi determinada por meio de titulação da amostra (5g em 100 mL de água destilada) com NaOH 0,1N, utilizando-se indicador 1% de fenolftaleína. Para análise do pH, 10 g da amostra foi diluída em 100 mL de água, homogeneizado e filtrado e o sobrenadante foi analisado em pHmetro.

3.4. FERMENTAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO PARA OBTENÇÃO DE LIPASE MICROBIANA

Fermentações foram realizadas em placas de petri variando-se a umidade inicial da farinha de sementes de moringa para 30, 40, 50, 60, 70 e 80%, a qual foi corrigida pela adição de um volume previamente calculada de suspensão de esporos de *A. niger* (contendo aproximadamente 10^8 células/mL). As placas foram incubadas à 30°C em estufa e cada 24 h foi removido uma placa. O extrato foi obtido com tampão fosfato de sódio 0,1 M, pH 7,0. O extrato obtido na condição de máxima produção de lipase foi parcialmente purificado por precipitação com sulfato de amônio à 80% a 4°C por 60 min e dialisado contra tampão fosfato de sódio 0,1 M, pH 7,0 por 24 h.

3.5. DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE HIDROLÍTICA

A atividade enzimática da lipase foi determinada pelo método de hidrólise do azeite de oliva (Santos et al., 2012). O substrato foi preparado utilizando-se azeite de oliva e goma arábica. Em frascos Erlenmeyeres de 125mL foram adicionados: o substrato, solução tampão fosfato de sódio (0,1 M, pH 7,0) e 1 mL do extrato enzimático. Os Erlenmeyers foram incubados a 37 °C por 30min. Após este tempo a reação foi paralisada pela mistura de acetona e etanol e água (1:1:2). Os ácidos graxos liberados foram titulados com solução de NaOH 0,01 M, utilizando fenolftaleína como indicador.

Uma unidade de atividade foi definida como a quantidade de enzima que libera em 1µmol de ácido graxo por min de reação, nas condições do ensaio. As atividades foram expressas em (1U/g=1µmoles/mL.min.g de farinha). Para cada análise de atividade foi realizado um branco (controle) utilizando água destilada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. COMPOSIÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS SEMENTES DE MORINGA

A farinha de sementes de moringa foi avaliada quanto aos teores de cinzas, umidade e lipídeos, acidez total e pH. O teor de lipídeos (25,13%) e umidade (14,82%) da farinha foi superior ao obtido por Ijarotimi et al. (2013) para farinha de sementes de moringa (13,35% de lipídeos e 10,60% de umidade). Esta diferença pode ser devido ao processo para a obtenção da farinha, os autores apenas trituraram as sementes, enquanto que no presente estudo as sementes foram secas e trituradas. O processamento térmico pode ter ocasionado maior concentração de lipídeos. Por outro lado, Abiodun et al. (2012) têm obtido maior teor de lipídeos (45,84%) na farinha das sementes apenas triturada e maior teor de cinzas (4,10%) do que o obtido neste trabalho. O teor significativo de lipídeos nas sementes de moringa serviu de incentivo para avaliar o potencial das mesmas para obtenção de lipase microbiana.

Tabela 1. Características físico-química da farinha de sementes de moringa.

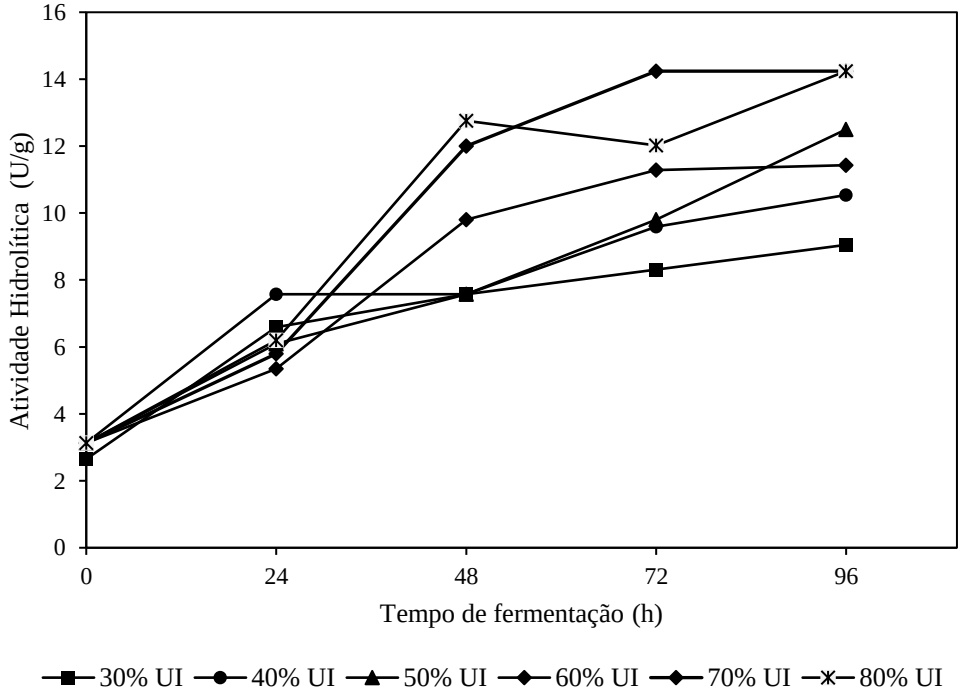
Umidade (%)	14,82 ± 0,07
Lipídios (%)	25,13 ± 1,01
Acidez Total (%)	12,28 ± 0,33
Cinzas (%)	2,92 ± 0,02
pH	5,67± 0,03

4.2. PRODUÇÃO DE LIPASE POR FES

As fermentações foram realizadas variando-se a umidade da farinha de sementes de moringa entre 30 e 80%. A máxima produção de lipase foi de 14,0 U/g obtida quando utilizado a farinha contendo 70% ou 80% de umidade inicial fermentada por 96 h (Figura 1). O extrato bruto enzimático (máxima produção de lipase) foi parcialmente purificado utilizando a precipitação com sulfato de amônio, obtendo-se após este processo atividade hidrolítica de 120 U/g. Este resultado significou que maior produção de lipase pode ser obtida com a farinha com maior teor de umidade inicial. Geralmente nos processos de FES a umidade varia entre 30% e 85%, dependendo do tipo de substrato e da sua capacidade em reter água. Substratos com elevado teor de umidade tornam o meio mais compacto, dificultando a porosidade e, consequentemente, reduzindo as trocas gasosas. Além disso, as partículas do substrato ficam grudadas nas paredes do reator e há maior possibilidade de contaminação por bactérias. Baixos teores de umidade, no entanto, reduzem o crescimento microbiano, as trocas metabólicas e a produção de metabólitos (Singhania et al., 2009).

Alguns pesquisadores têm obtido maior produção de lipase tais como: Oliveira et al. (2020) para lipase de *Fusarium* sp obtida por FES da torta obtida da extração do óleo de crambe hispânica, cuja atividade enzimática foi de 74,0 U/g; Colla et al. (2015), os quais obtiveram atividade lipolítica em torno de 43,0 U/g após 168h de fermentação da mistura de farelo de arroz e trigo utilizando *A. niger* e Oliveira et al. (2017), os quais obtiveram produção máxima de lipase de 127,0 U/g obtida a partir da FES da torta obtida da extração do óleo de palmiste por *Aspergillus ibericus*. No entanto, estes resultados são devido ao tipo de substrato utilizado, sendo na sua maioria bagaço proveniente do processo de obtenção de óleo, ou seja substratos com elevados teores de lipídeos. Além disso, algumas pesquisas suplementam o meio sólido com fontes de glicose ou nitrogênio, o que não ocorreu no presente estudo.

Figura 1. Produção de lipase nas fermentações da farinha de semente de moringa com umidade inicial variando entre 30 e 80%.



5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A FES da farinha de sementes de moringa utilizando *A. niger* demonstrou potencial para ser utilizada como substrato para a obtenção de lipase de *A. niger.* Trabalhos futuros ainda são necessários para otimização do processo de obtenção, purificação e caracterização bioquímica da enzima produzida.

REFERÊNCIAS

[1] ABIODUN, O.A.; ADEGBITE, J.A.; OMOLOLA, A. O. Chemical and Physicochemical Properties of Moringa Flours and Oil. Global Journal of Science Frontier Research Biological Sciences v. 12, p.1-7, 2012.

[2] COLLA, L. M.; FICANHA, A. M.; RIZZARDI, J.; BERTOLIN, T. E.; REINEHR C.O; COSTA, J. A. V. Production and characterization of lipases by two new isolates of Aspergillus through solid-state and submerged fermentation BioMed Research International, p.1-9, 2015.

[3] FATIMA, S.; FARYAD, A.; ATAA, A.; JOYIA, F.A.; PARVAIZ, A. Microbial lipase production: A deep insight into the recent advances of lipase production and purification techniques. Biotechnology and applied biochemistry, v.68 (3), p.445-458, 2021.

[4] FEITOSA, P.R.B.; SANTOS, T.R.J.; GUALBERTO, N.C.; NARAIN, N.; SANTANA, L.C.L.A. Potencial bioativo de sementes de moringa (Moringa oleifera Lamarck) após processo de fermentação em estado sólido. Research, Society and Development, v. 9, n. 6, p. 1-16, 2020.

[5] FERNANDES, A.; BANCESSI, A.; PINELA, J.; DIAS, M.I.; LIBERAL, A.; CALHELHA, R.C.; ĆIRIĆ, A.; SOKOVIĆ, M.; CATARINO, L.; FERREIRA, I.C.F.R.; BARROS, L. Nutritional and phytochemical profiles and biological activities of Moringa oleifera Lam. edible parts from Guinea-Bissau (West Africa). Food Chemistry 341, p. 1-12, 2021.

[6] IJAROTIMI, O. S.; ADEOTI, O. A.; ARIYO, O. Comparative study on nutrient composition, phytochemical, and functional characteristics of raw, germinated, and fermented Moringa oleifera seed flour. Food Science and Nutrition, v.1(6), p. 452– 463, 2013.

[7] MANDARI, V.; NEMA, A.; DEVARAI, S. K. Sequential optimization and large scale production of lipase using tri-substrate mixture from Aspergillus niger MTCC 872 by solid state fermentation. Process Biochemistry, v.89, p. 46-54, 2020.

[8] OLIVEIRA, B. H.; CORADIA, G. V.; NETO, P.; NASCIMENTO, V. M. G. Biocatalytic benefits of immobilized Fusarium sp. (GFC) lipase from solid state fermentation on free lipase from submerged fermentation. Industrial Crops & Products, v. 147, 112235, 2020.

[9] OLIVEIRA, F.; SOUZA, C.E.; PECLAT, V.R.O.L.; SALGADO, J.M.; RIBEIRO, B.D.; COELHO, M.A.Z.; VENÂNCIO, A.; BELO, I. Optimization of lipase production by Aspergillus ibericus from oilcakes and its application in esterification reactions. Food and Bioproducts Processing, v.102,p. 268–277, 2017.

[10] PASCOAL, A.; ESTEVINHO, L.M.; MARTINS, I.M.; CHOUPINA, A.B. REVIEW: Novel sources and functions of microbial lipases and their role in the infection mechanisms. Physiological and Molecular Plant Pathology, v. 104, p.119–126, 2018.

[11] PASSOS, R. M.; SANTOS, D. M.; SANTOS, B. S.; SOUZA, D.C.L.; SANTOS, A. B.; SILVA, G. F. Qualidade pós-colheita da moringa (Moringa oleifera Lam) utilizada na forma in natura e seca. Revista Gestão, Inovação e Tecnologias, v. 3, n. 1, p. 113–120, 2013.

[12] SAUCEDO-POMPA, S.; TORRES-CASTILLO, J. A.; CASTRO-LÓPEZ, C.; ROJAS, R.; SÁNCHEZ-ALEJO, E. J.; NGANGYO-HEYA, M.; MARTÍNEZ-ÁVILA, G.C.G. Moringa plants: Bioactive compounds and promising applications in food products. Food Research International, v. 111, n. 2017, p. 438–450, 2018.

[13] SANTOS, R. C. A.; ARAÚJO; K. B.; SOARES, C. M. F.AQUINO, L. C. L. Evaluation of temperature and moisture response surface on the lipase from pumpkin seeds fermentation using Aspergillus niger. Acta Scientiarum. Technology, v. 34, n. 3, p. 255-260, 2012.

[14] SANTOS, E. A. L.; LIMA, A. S.; SOARES C. M. F.; SANTANA, L. C. L. A. Lipase from Aspergillus niger obtained from mangaba residue fermentation: biochemical characterization of free and immobilized enzymes on a sol-gel matrix. Acta Scientiarum. Technologyv., 39, n. 1, p. 1-8, 2017.

[15] ŠIBALIĆ, D.; ŠALIĆ, A.; TUŠEK, A. J.; SOKAČ, T.; BREKALO, K.; ZELIĆ, B.; TRAN, N.N. ; HESSEL, V.; TIŠMA, M. Sustainable Production of Lipase from Thermomyces lanuginosus: Process Optimization and Enzyme Characterization. Industrial & engineering chemistry research, v. 59 (48), p. 21144-21154, 2020.

[16] SINGHANIA, R. R.; PATEL, A. K.; SOCCOL, C. R.; PANDEY, A. Recent advances in solid-state fermentation. Biochemical Engineering Journal, v. 44, p. 13-18, 2009.

[17] VENÂNCIO, A. OLIVEIRA, F; SALGADO, J. M.; RODRÍGUEZ, P. R.; DOMÍNGUEZ, J. M.; BELO, I. Lipase production by solid-state fermentationof olive pomace in tray-type and pressurized bioreactors. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, v. 93, p. 1312–1319, 2018.

Autores

AUTORES

ALEXANDRO CEZAR FLORENTINO

Professor Adjunto da Universidade Federal do Amapá e orientador no Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais. Atua com sustentabilidade ambiental e desenvolve pesquisas com com biorremediação de contaminantes ambientais e produção de biofiltros.

ANA PAULA ALVES DE LIMA RIBEIRO

Natural do Rio de janeiro – RJ. Graduado em Tecnologia e Produção Sucroalcooleira pela Universidade Federal da Paraiba - UFPB em 2019.

ANA SABRINA BARBOSA MACHADO

Graduanda em Química Industrial pela UEPB, foi voluntária no projetos de extensão Água de Beber-Ações de Educação Ambiental para Preservação dos Recursos e Qualidade da água de Consumo (2018/2019); atuou como bolsista no projeto Segurança no Trabalho e Boas Práticas em Laboratórios de Química (2018/2019) e no de Educação Ambiental, Com Ênfase no Estudo de Solos, em Escolas Públicas do Estado da Paraíba (2020/2021). Atualmente bolsista do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC).

ANETE DUTRA MEIRA VIEIRA

Graduada em Engenharia Agronômica pela Universidade de Brasília, mestrado em Ciências Ambientais pela Universidade Federal da Bahia (atual Programa de Pós Graduação em Ciências Ambientais da Universidade Federal do Oeste da Bahia – UFOB).

BEATRIZ DE FÁTIMA MENDES MONTEIRO

Graduanda em Licenciada em Química pela Universidade Federal do Amapá.

CARLA VANESSA DIAS GUIMARÃES

Possui bacharelado em Ciência e Tecnologia pela Universidade Federal Rural do Semi Árido e é graduanda em Engenharia de Produção pela Universidade Federal Rural do Semi Árido. Consultora empresarial na M4 Consultoria. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos químicos, atuando principalmente nos seguintes temas: petróleo, tensoativo, microemulsão, emulsões e petroquímica.

CARLOS ALBERTO DE SOUSA REIS

Discente de Licenciatura em Química pelo Instituto Federal do Maranhão e Técnico em Química pelo Instituto Federal do Maranhão. Atua como bolsista de projeto de Iniciação Científica na área de Agroecologia e produtos naturais. Atuou como bolsista do PIBID - Programa Institucional de Bolsas de Iniciação à Docência entre 2018 e 2020. No presente momento integra o Grupo de Pesquisa Interdisciplinar em Agroecologia, Educação Ambiental e Química - NEA, do IFMA/Campus São Luís - Monte Castelo.

CARLOS CHRISTIANO LIMA DOS SANTOS

Possui graduações em Química Industrial (1998), Licenciatura em Química (2011), bacharelado em Química (2017), todos cursados na Universidade Federal da Paraíba; sendo também Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária (2019) pela Faculdade Maurício de Nassau. Possui mestrado em química (2008) e doutorados em química (2013) e em Biotecnologia (2021); todas as pós-graduações desenvolvidas na Universidade Federal da Paraíba. Tem experiência nas áreas de pesquisa e desenvolvimento de tecnologias (Produção de propriedades intelectuais-Patentes), atuando como pesquisador nas modalidades de Desenvolvimento Tecnológico e Industrial/DTI(CNPq) (2014) e Desenvolvimento Científico Regional/DCR (FAPESQ/CNPq) (2015 a

AUTORES

2018). Atualmente é professor substituto (40 h/a) da Universidade Estadual da Paraíba; atuando ainda nos segmentos de química, Tecnologia dos alimentos, Tecnologias das fermentações, gestão de recursos hídricos e sólidos, saúde pública, nanotecnologia, biotecnologia, engenharia e desenvolvimento de novos materiais e produtos.

CLENILMA MARQUES BRANDÃO

Graduada em Química Licenciatura pela Universidade Estadual do Maranhão (UEMA); Especialista em Educação Ambiental, Gestão participativa de Recursos Hídricos; Mestra em Química, ambos pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão campus São Luís - Monte Castelo (IFMA - MTC). Atuo como Professora do Ensino Básico, Técnico e Tecnológico no IFMA, além de exercer atividades de pesquisa e extensão nos Grupos de Pesquisas de Estudos sobre Resíduos Sólidos e Químicos (GERSQ); Grupo BIOMASSA e Grupo de Pesquisa Interdisciplinar em Agroecologia, Educação Ambiental e Química (GPIAEAQ), bem como, no Núcleo de Estudos em Agroecologia (NEA).

DIEGO ÂNGELO DE ARAÚJO GOMES

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia. Professor do curso técnico em Petróleo e Gás do IFRN campus Mossoró. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos químicos, atuando principalmente nos seguintes temas: petróleo, tensoativo, microemulsão, emulsões e petroquímica.

DJANIRA RUBIM DOS SANTOS

Graduada em Química pelo Instituto Federal do Maranhão (IFMA), Especialista em Educação do Campo pela Faculdade de São Luís Jaboticabal, Mestre em Química Analítica pela Universidade Federal do Maranhão (UFMA), Doutoranda em Química pelo Doutorado Associativo IFMA/UFMA e Graduanda em Computação e Informática pela Universidade Federal do Maranhão (UFMA). Membro do Grupo Interdisciplinar de Pesquisa em Agroecologia, Educação Ambiental e Química, do Instituto Federal do Maranhão e do Grupo de Pesquisa em Resíduos Sólidos e Químicos, do Instituto Federal do Maranhão (IFMA). Pesquisa com ênfase em Química na área de Quadrinhos, Química Ambiental, Química de Alimentos e Técnicas Eletroanalíticas.

EDUARDO ANDRÉ BENDER

Possui graduação em Farmácia e Bioquímica-Análises Clínicas pela Universidade Federal de Santa Maria (2003). Especialista em Análises Clínicas pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul (2004). Possui Mestrado (2008) e Doutorado (2012) em Ciências Farmacêuticas pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Tem experiência na área de Análises Clínicas e de Tecnologia Farmacêutica com ênfase no desenvolvimento de sistemas nanoestruturados aplicados a terapêutica e diagnóstico de patologias. Atualmente é professor da Universidade Federal do Pampa - Campus Uruguaiana - RS.

FABIO CORREIA SAMPAIO

Possui graduação em Odontologia pela Universidade Federal da Paraíba (1986), mestrado em Odontologia (Odontologia Social) pela Universidade Federal Fluminense (1992), doutorado em Cariologia pela Universidade de Oslo, Noruega (2000) e pós-doutorado pela Universidade de São Paulo (USP-Bauru) e DTU-Universidade Técnica da Dinamarca (Lyngby). Em 2015, concluiu o curso de graduação em Química (Licenciatura) pela UFPB. Atualmente é professor titular da Universidade Federal da Paraíba. Pesquisador colaborador do Academic Centre for Dentistry (Amsterdam, Holanda) e possui capacitação em Pesquisa Clínica pelo Hospital Alemão Oswaldo Cruz. Membro do Comitê de Ética em Pesquisa da UFPB. Tem experiência na área de Odontologia, com ênfase em Cariologia, Bioquímica e Microbiologia. Atua principalmente nos seguintes temas: flúor, fluorose dentária, desfluoretação, cárie dentária, microbiologia (biofilmes, agentes antimicrobianos). Tem

AUTORES

interesse e pesquisas em produtos naturais, farmacognosia, inovações tecnológicas e terapêuticas em clínica médica, biomateriais para clínica odontológica. Na área de Química tem interesse em quimica medicinal, quimica analítica (potenciometria) e química ambiental

FRANCINALDO SARGES BRAGA

Graduado em Ciências Farmacêuticas pela Universidade Federal do Amapá, trabalha com espectrofotometria de absorção atômica por chamas.

GABRIEL PEDROSO VIÇOZZI

Farmacêutico, graduado na Universidade Federal do Pampa (2017), atuou toda a graduação no Grupo de pesquisa em Nanotecnologia e Nanotoxicologia, com ênfase no desenvolvimento de nanopartículas poliméricas, contendo Atorvastatina. Realizou Estágio Supervisionado II na Secretaria Municipal de Saúde Uruguaiana-RS na Farmácia do Componente Estratégico onde realizou o acompanhamento de pacientes infectados com ISTs, HIV/AIDS, Sífilis e Hepatites virais. Também no estagio ajudou no grupo de apoio ao paciente tabagista. Mestre em Ciências Farmacêuticas pela Universidade Federal do Pampa (2020). Atualmente é Doutorando no programa de Doutorado em Ciências Biológicas (Bioquímica Toxicológica) pela Universidade Federal de Santa Maria(UFSM)

GEORGIANA EURIDES DE CARVALHO MARQUES

Possui graduação em Agronomia pela Universidade Estadual do Maranhão (2003), Mestrado em Agroecologia pela Universidade Estadual do Maranhão (2006) e Doutorado em BIODIVERSIDADE E BIOTECNOLOGIA - REDE BIONORTE pela Universidade Federal do Amazonas (2017). Atualmente é professor D4, Diretora de Pesquisa da PRPGI do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia do Maranhão. Tem experiência na área de Química e Agroecologia, com ênfase em Química dos Alimentos, atuando principalmente nos seguintes temas: extrativismo vegetal, biomoléculas, ensino de química, educação ambiental, impactos ambientais, saberes tradicionais, sementes crioulas e agroecologia.

GERALDINE ANGÉLICA SILVA DA NÓBREGA

Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, mestrado e doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Professora do curso de Engenharia Química na Universidade Federal Rural do Semi Árido - UFERSA. Tem experiência na área de Engenharia Química, com ênfase em Processos químicos, atuando principalmente nos seguintes temas: petróleo, tensoativo, microemulsão, emulsões e petroquímica.

HUGO DA SILVA FIGUEIREDO

Natural de Bayeux-PB. Graduado em Tecnologia e Produção Sucroalcooleira pela Universidade Federal da Paraiba - UFPB em 2019.

IZABELLE ALEXANDRA RODRIGUES LACERDA

Licenciada em Química pela Universidade Federal do Amapá, trabalha com biorremediação de Cádmio utilizando biofiltros.

JOÃO JARLLYS NÓBREGA DE SOUZA

Doutor em Química com ênfase em Ciência dos Materiais pela Universidade Federal da Paraíba, UFPB- Campus João Pessoa. Técnico em Recursos Naturais e Licenciado em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba, IFPB- Campus João Pessoa.

AUTORES

JORGE LUÍS OLIVEIRA SANTOS

Graduado em Química pela Universidade Federal da Bahia, com mestrado e doutorado pela mesma universidade. É docente na UFOB/Centro Multidisciplinar de Bom Jesus da Lapa, tem experiência na área de Química, com ênfase em instrumentação analítica, quimiometria, sensores, atuando principalmente nos temas de química analítica e ambiental.

JOSÉ MARIA ALMEIDA NETO

Técnico em petróleo e gás pelo IFRN-Campus Mossoró, Bacharel em Ciência e Tecnologia e Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Semi Árido.

KELSON CARVALHO LOPES

Natural de Cabedelo -PB. Graduado em Quimica Industrial (UFPB), mestrado (UFPB), Doutorado (UFPB) Pos-Doutorado (UFPB), Professor Efetivo da UFPB no Departamento de Tecnologia Sucroalcooleira (DTS), desde 2011.

LETÍCIA MARQUES COLOMÉ

Possui graduação em Farmácia Industrial pela Universidade Federal de Santa Maria (2003) e mestrado (2006) e doutorado (2011) em Ciências Farmacêuticas pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2006), onde exerceu ainda atividade docente. Tem experiência na área de Farmacotécnica, Cosmetologia e Tecnologia Farmacêutica, com ênfase no desenvolvimento de sistemas micro e nanoestruturados para administração de fármacos e ativos cosméticos. Atualmente, é professora adjunto IV e membro do Núcleo Docente Estruturante do Curso de Farmácia da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA). Docente do Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas da UNIPAMPA. Foi Coordenadora do Curso de Farmácia nos anos de 2018 e 2019. Mãe atípica do Benício e do Valentino.

LUANA DAYSE DE JESUS SANTOS

Possui graduação em Licenciatura em Química pelo Instituto Federal de Sergipe (2012). Pós Graduação em Biotecnologia pelo Programa de mestrado em Biotecnologia (PROBIO) da UFS. Tem experiência na área de Química, com ênfase em Química, atuando principalmente nos seguintes temas: ciência, vinagre, fermentados, funções químicas e mangaba.

LUCI EMI OGAVA

Graduada em Biologia pela Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, é mestre em Ciências Ambientais pela Universidade Federal da Bahia e atualmente é doutoranda pela Universidade Estadual do Oeste do Paraná no Programa de Pós-graduação de Recursos Pesqueiros e Engenharia de Pesca.

LUCIANA CRISTINA LINS DE AQUINO SANTANA

Atualmente é Professora Associada Nível IV do Departamento de Tecnologia de Alimentos (DTA) da Universidade Federal de Sergipe (UFS). Professora permanente do Programa doutorado da Rede Nordeste de Biotecnologia (RENORBIO) da Universidade Federal de Sergipe, Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos (PROCTA) e Programa de Mestrado em Biotecnologia) (PROBIO) da Universidade Federal de Sergipe.

LUIZ FERNANDO SOUZA ALMEIDA

Graduação em Ciencias Biológicas pela Universidade Catolica do Salvador, especialização em Saneamento Ambiental pelo Instituto Federal de Minas Gerais / Belo Horizonte e mestrado em

AUTORES

Ciências Ambientais pela UFOB / Barreiras BA. Professor do IFBA/Campus Barreiras, com habilidades em análises microbiológicas em águas e alimentos através de diferentes métodos.

LUIZ TORRES NETO

Possui graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos pela Universidade Federal do Pampa (2017) e mestrado em Ciências Farmacêuticas (2019) pela mesma universidade. Atualmente é doutorando no Programa de Pós-graduação em Ciência de Alimentos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (PPGCAL/UFRJ), sendo colaborador do Laboratório de Análises Avançadas em Bioquímica e Biologia Molecular (LAABBM) e do Núcleo de Análise de Alimentos do Laboratório de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico (NAL/LADETEC). Durante sua trajetória trabalhou com linhas de pesquisa voltadas a obtenção e estudo da atividade biológica de óleos essenciais, além da viabilização destes compostos através do desenvolvimento de sistemas de encapsulamento (micro e nano) para aplicação em alimentos.

OLDAIR DONIZETI LEITE

Graduado em Química pela Universidade Estadual de Londrina, mestrado e doutorado em Química Analitica pela Universidade Federal de São Carlos. É docente na UTFPR/Campus Medianeira, tem experiência na área de Química, com ênfase em Instrumentação Analítica, sensores, biossensores, atuando principalmente nos temas de química analítica e ambiental.

PAULO HENRIQUE ALVES DE AZEVEDO

Possui graduação em engenharia química pela Universidade Federal Rural do Semi-Árido, onde também concluiu o curso de Ciência e Tecnologia. Realizou pesquisa na área de tensoativos e gás natural.

PEDRO DOS SANTOS SILVA

Farmacêutico, formado pela Universidade Federal do Pampa (2022). Membro do Grupo de Pesquisa em Nanobiotecnologia e Nanotoxicologia (NANOFAR), com ênfase no desenvolvimento de nanopartículas contendo própolis. Mestrando no Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas (PPGCF) pela Universidade Federal do Pampa.

POLIANA SOUSA EPAMINONDAS LIMA

Professora efetiva do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - IFPB. Atualmente, ensina as disciplinas Bioquímica Estrutural e Metabólica, Biotecnologia, Fundamentos da Nutrição, Seminários III. Tem realizado estudos na área de Higiene e Segurança Alimentar, Métodos de Conservação de Alimentos, Processamento de Produtos de Origem Animal e Vegetal, Processos Fermentativos, especialmente na área de Desenvolvimento de Produtos com opções alternativas para dietas restritivas. Estuda os alimentos funcionais e sua influência na qualidade de vida humana. É graduada em Nutrição (2006) e mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos (2009) pela Universidade Federal da Paraíba. Possui Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos, área de atuação em Química e Bioquímica de Alimentos, concluído em 2013, pela mesma universidade supracitada, com pesquisa voltada à ação antioxidante e conservante de extratos vegetais em matrizes comestíveis.

RICIELE MOREIRA DE MORAIS

Farmacêutica formada pela Universidade Federal do Pampa - UNIPAMPA. Atualmente é mestranda no Programa de Pós Graduação em Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal do Pampa (PPGCF-UNIPAMPA). Desenvolve atividades de pesquisa junto ao grupo de Pesquisa de Nanobiotecnologia e Nanotoxicologia com ênfase na área da nanotecnologia.

AUTORES

ROBERTO MESSIAS BEZERRA

Graduação em Licenciatura em Química pela Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, Campo Grande e realizou mestrado e Doutorado em (Físico-Química) pela Universidade de São Paulo - USP/São Carlos;. Possui experiência na área de Química, com ênfase em Eletroquímica, atuando principalmente nos seguintes temas: meio ambiente, bio-degradação, corrosão, ligas de Platina, farmacognosia , análise por Absorção Atômica.

TAINÁ SOUZA SILVA

Possui graduação em Farmácia pela Universidade Federal da Paraíba (2010) e em Licenciatura em Química pelo Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba (2011). É mestre e doutora em Química de Produtos Naturais e Sintéticos Bioativos pela Universidade Federal da Paraíba e atualmente é professora do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia da Paraíba - Campus Catolé do Rocha.

VALÉRIA MARIA ARAÚJO SILVA

Bacharel em Ciência e Tecnologia pela Universidade Federal do Semi Árido e Graduanda em Engenharia Química pela Universidade Federal do Semi Árido.

WILSON ROGERIO BOSCOLO

Graduado, mestre e doutor em Zootecnia pela Universidade Estadual de Maringá. Atualmente é professor associado na UNIOESTE/Campus Toledo e tem experiência na área de Zootecnia, com ênfase em Nutrição e Alimentação Animal, atuando principalmente nos temas de desempenho, nutrição e tecnologia do pescado.

www.poisson.com.br
contato@poisson.com.br

@editorapoisson

https://www.facebook.com/editorapoisson